

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

E.A.P. DE FÍSICA

Caracterización e importancia del Compuesto Y_2

$BaCuO_5(Y_2II)$ – Fase Verde

TESIS

para optar el Título Profesional de Licenciado en Física

AUTOR

Melchor Nicolás Llosa Demartini

ASESOR

Bustamante Domínguez, Angel

Lima – Perú

2004

“Por qué tenemos que ir tan
lejos para estar acá”.

Huellas en el mar

Charly García

A mis padres y hermanos.

A Patty mi motor y freno en esta resbalosa vida.

A la memoria de Andrés Mayaute Torres, maestro y amigo.

Agradecimientos

- Mi agradecimiento sincero a la persona del Dr. Ángel Bustamante Domínguez por la sugerencia del tema, orientación, discusión y revisión del presente trabajo.
- Al Mg. Juan Carlos González González del Instituto de Ciencias de los Materiales de Barcelona por haber cedido de manera desinteresada el compuesto precursor. Chévere contigo JC.
- Al Lic. Luis De Los Santos Valladares por ayudarme en el refinamiento Rietveld y revisar inicialmente el trabajo, así como su interés en la culminación del mismo. Gracias mil por el apoyo incondicional.
- Al Dr. Dwight R. Acosta Najarro, del Instituto de Física de la Universidad Autónoma de México, por las imágenes MEB de las diferentes muestras.
- Al Lic. Jesús Flores Santibáñez por el uso de su tubo de cuarzo y por que no se molestó después del “pequeño accidente aleatorio” con el mismo. ¡Buena profe!.
- A la persona de Neil De La Cruz Centeno por el apoyo con el uso del horno, control de la temperatura y el tratamiento térmico de las muestras.
- A Mchihuala.net por el uso de su conexión a Internet y de su escáner.
- A Patricia, por estar siempre animándome, escuchando los avances y dificultades del presente trabajo.

Resumen

En este trabajo de Tesis, presento los estudios obtenidos del compuesto Y_2BaCuO_5 (Sistema Y211), que es una fase que se presenta en uno de los sistemas superconductores más estudiados el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (denominado sistema Y123) que tiene una temperatura crítica aproximada de 90 K. Este sistema Y123 es una triple Perovskita que tiene una estructura cúbica cuya preparación requiere de una calcinación y de dos tratamientos térmicos en flujo de oxígeno a 950 °C. Del producto final obtenido en la preparación del Y123 coexisten otras fases como el Y_2BaCuO_5 (Y211) también llamado fase verde debido a su coloración presentada, y el CuO que aparece en pequeñas proporciones. En el presente trabajo se estudia el compuesto Y_2BaCuO_5 (Y211) precursor y con un posterior recocido a temperaturas mayores que 1000 °C. Luego de los respectivos tratamientos térmicos a temperaturas de 1100 °C y 1300 °C, la caracterización se hizo por medio del respectivo difractograma de rayos X y el análisis estructural se hizo usando el método de Rietveld en la que propuso diferentes modelos de su estructura cristalina que permitió determinar que se trata de una fase ortorómbica de grupo espacial pnma , además mediante este método se determino los respectivos parámetros de red para modelar la estructura. El estudio morfológico y químico fue realizado mediante un microscopio electrónico de barrido y EDX.

Abstract

In this Thesis, I present the obtained studies of the compound Y_2BaCuO_5 (System 211), which is a phase of one of the superconducting systems more studied the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (denominated Y123 System) that has an approximate critical temperature of 90 K. This system is a Perovskita triple that has a cubical structure. For their preparation it is required of a calcinations and of two thermal treatments in oxygen flow at 950 °C. Of the obtained end item in the preparation of the Y123 other phases like the Y_2BaCuO_5 they coexist (Y211) also called green phase due to their presented coloration, and the CuO also coexist that appears in small proportions. In the present work the compound Y_2BaCuO_5 (Y211) precursory and with a later one annealed to temperatures greater studies than 1000 °C. after the respective heat treatments to temperatures of 1100 °C and 1300 °C, the characterization became by means of respective X-ray diffraction spectra and the structural analysis it was made using the method of Rietveld in which proposed different models of its crystalline structure that allowed to determine that pnma is an orthorhombic phase of space group, in addition by means of this method I determine the respective parameters to network to model the structure. The morphological and chemical study was made by means of an electron microscope of sweeping and EDX.

Índice

Dedicatoria	iii
Agradecimientos	iv
Resumen	v
Abstract	vi
Índice	vii
Lista de figuras	x
Lista de tablas	xii
Introducción	1
Capítulo 1. Los conceptos previos.	3
1.1. Los cambios de fase.	3
1.1.1. Los diagramas de fase.	3
1.1.2. Los diagramas de fase de sustancias puras.	4
1.1.2.1. La regla de las fases de Gibbs.	6
1.1.3. Los diagramas de fase ternario.	6
1.1.3.1. La gráfica de líquidus.	7
1.1.3.2. La gráfica isotérmica.	8
1.1.4. Los diagramas TTT.	9
1.2. Las estructuras superconductoras de óxido de cobre.	11
1.2.1. La estructura perovskita.	11
1.2.2. La estructura del YBaCuO.	13
1.2.3. Las fases del YBaCuO.	15
1.2.4. El Y_2BaCuO_5 .	16

1.3.	El fenómeno de la difracción de rayos X.	18
1.3.1.	Los rayos X.	18
1.3.2.	El fenómeno de la difracción de rayos X.	20
1.4.	La microscopia electrónica de barrido.	22
1.4.1.	Los electrones secundarios.	22
1.4.2.	Los electrones retrodispersados.	23
1.4.3.	Los fotones X	23
1.4.4.	El funcionamiento de un MEB.	24
1.4.4.1.	El cañón de electrones.	25
1.4.4.2.	La columna electrónica.	26
1.4.4.3.	La detección de electrones secundarios.	26
1.4.4.4.	La detección de electrones retrodispersados.	27
1.4.4.5.	La detección de rayos X.	27
1.4.4.6.	La formación de imágenes.	27
Capítulo 2.	Las técnicas experimentales.	28
2.1.	La muestra.	28
2.2.	El tratamiento térmico.	28
2.3.	La adquisición por microscopia electrónica de barrido.	31
2.4.	La adquisición por difracción de rayos X.	32
Capítulo 3.	El análisis de los resultados.	33
3.1	La muestra Y211 sin tratamiento térmico.	33
3.1.1.	El difractograma de rayos X de Y211 normal.	33

3.1.2. El análisis por microscopia electrónica de barrido de Y211 normal .	35
3.2 La muestra Y211 con tratamiento térmico a 1100 °C.	40
3.2.1. La difractograma de rayos X de Y211 a 1100 °C.	40
3.1.3. El análisis por microscopia electrónica de barrido de Y211 a 1100 °C.	40
3.3 La muestra Y211 con tratamiento térmico a 1300 °C.	41
3.3.1. El difractograma de rayos X de Y211 a 1300 °C.	41
3.3.2. El análisis por microscopia electrónica de barrido de Y211 a 1300 °C.	42
3.4 El refinamiento Rietveld	49
3.5 El modelamiento de la estructura del compuesto Y_2BaCuO_5 .	50
Conclusiones.	53
Apéndice.	54
Bibliografía.	55

Lista de figuras

Figura	Contenido	Página
1.1.2.1.	Diagrama de equilibrio de fases del H_2O .	5
1.1.3.1.	Diagrama de fases ternario hipotético.	7
1.1.3.2.	Gráfica de líquidus para un diagrama de fase ternario.	8
1.1.3.3.	Gráfica isotérmica para un diagrama de fases ternario.	9
1.1.4.1.	Diagrama TTT típico de la austenita.	10
1.2.1.1.	Celda A de la estructura perovskita.	11
1.2.1.2.	Celda B de la estructura perovskita.	12
1.2.2.1.	Celda unidad de la estructura $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.	14
1.2.3.1.	Diagrama de fases ternario del sistema 123.	16
1.2.4.1.	Diagrama de fases del compuesto Y211.	17
1.3.1.1.	Esquema de un tubo de rayos X.	18
1.3.1.2.	Distribución de longitudes de onda en los rayos X.	19
1.3.2.1.	El fenómeno de la difracción.	20
1.3.2.2.	Difractograma de rayos X.	21
1.4.3.1.	Señales producidas por incidencia de electrones.	24
1.4.4.1.	Esquema de un microscopio electrónico de barrido.	24
1.4.4.1.1.	Diagrama del filamento.	25
2.2.1.	Curva de recocido para el primer tratamiento térmico.	29
2.2.2.	Curva de recocido para el segundo tratamiento térmico.	30
2.2.3.	Descripción esquemática del horno.	31
3.1.1.1.	Patrón de R-X de la muestra original de Y_2BaCuO_5 .	34

3.1.1.2.	Patrón R-X indexado de la muestra original de Y_2BaCuO_5 .	34
3.1.1.1a	Vista a 1000x del compuesto Y_2BaCuO_5 .	36
3.1.1.1b	Análisis químico del compuesto Y_2BaCuO_5 .	37
3.1.1.1c	Porcentaje de los elementos presentes en Y211 normal.	37
3.1.1.2.	Vista a 5000x del compuesto Y_2BaCuO_5 .	38
3.1.1.3.	Vista a 20000x del compuesto Y_2BaCuO_5 .	39
3.2.1.1.	Patrón R-X indexado de la muestra de Y_2BaCuO_5 a 1100 °C.	40
3.3.1.1.	Patrón R-X de la muestra de Y_2BaCuO_5 a 1300 °C.	41
3.3.1.2.	Patrón de R-X de la muestra normal a 1100 °C y 1300 °C.	41
3.3.1.3.	Identificación de fases del patrón R-X de la muestra a 1300 °C.	42
3.3.2.1a	Vista a 1000x del compuesto Y_2BaCuO_5 a 1300°C.	43
3.3.2.1b	Análisis químico del compuesto Y_2BaCuO_5 a 1300 °C.	44
3.3.2.1c	Porcentaje de los elementos presentes en Y211 a 1300 °C.	45
3.3.2.2.	Vista a 5000x del compuesto Y_2BaCuO_5 a 1300 °C.	46
3.3.2.3.	Vista a 20000x del compuesto Y_2BaCuO_5 a 1300 °C.	46
3.3.2.4.	Vista a 1000x del compuesto Y_2BaCuO_5 a 1300 °C.	47
3.3.2.5.	Vista a 5000x del compuesto Y_2BaCuO_5 a 1300 °C.	48
3.3.2.6.	Vista a 10000x del compuesto Y_2BaCuO_5 a 1300 °C.	48
3.4.1.	Análisis Rietveld del espectro R-X del compuesto Y_2BaCuO_5 .	49
3.5.1.	Estructura del compuesto Y_2BaCuO_5 .	50
3.5.2.	Poliedros formados entre el átomo Cu y los oxígenos en Y211.	51
3.5.3.	Poliedros formados entre el Cu y los O.	52

Lista de tablas

Tabla	Contenido	Página
1.1.2.1.	Forma cristalográfica de la perovskita.	12
3.2.1.1.	Valores porcentuales del compuesto Y_2BaCuO_5 .	38
3.3.2.1.	Valores porcentuales del compuesto Y_2BaCuO_5 a 1300 °C.	45
3.4.1.	Posiciones atómicas del compuesto Y_2BaCuO_5 .	50
3.5.1.	Distancias entre el Cu y los O en el poliedro.	52

Introducción

Uno de los sistemas superconductores más estudiados es el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (o sistema Y123) el cual tiene temperatura crítica aproximada de 90 K. Su preparación, utilizando el método de Reacción del Estado Sólido (RES), requiere de dos o tres tratamientos térmicos dependiendo de los reactantes iniciales utilizados [1]. Pero el diamagnetismo perfecto no ha sido observado en este sistema [2]. Una de las razones es que la muestra Y123 preparada por el método RES tiene fases espúreas, en efecto, en muchos compuestos basados en el sistema Y123 es común encontrar fases secundarias como son Y_2BaCuO_5 (Y211), BaCuO_2 y el CuO . Se ha tratado de minimizar la cantidad de estas fases mediante diferentes métodos de preparación tales como el método de co-precipitación y el método del Sol-Gel [3]. En el caso del Y211 la estructura es ortorrómbica perteneciente al grupo espacial Pnma [4], además una gran cantidad de trabajos han reportado acerca de la importancia de la distribución con respecto al tamaño, forma y contenido del Y211 y el aumento de las propiedades superconductoras del Y123 [5, 6, 7, 8, 9]; se ha observado por ejemplo que la adición de partículas del Y211 mezclados con granos grandes de Y123 mejora significativamente la densidad de corriente J_c [5], por otro lado el estudio del Y211 en forma de espuma y sus aplicaciones vienen siendo estudiado [11].

En este trabajo, se analiza la fase Y211 (que es también llamado fase verde debido a su coloración) con recocidos a temperaturas mayores que 1000 °C.

Este trabajo se divide en 3 capítulos. En el capítulo 1 se presenta una breve historia de los conocimientos que fueron determinantes para el descubrimiento de

la superconductividad, así como también los conceptos fundamentales de la superconductividad, enunciados cualitativamente. También presentamos el resumen de las características fundamentales de los compuestos de óxido de cobre, así como la aparición de nuestro compuesto Y211 como una fase secundaria del compuesto superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. En el capítulo 2 se describe los aspectos fundamentales básicos relacionados con las técnicas experimentales utilizadas para la caracterización de las muestras. En el capítulo 3 se presentan los resultados obtenidos. Seguidamente se presentan las conclusiones del trabajo, finalmente se adiciona un apéndice mostrando el Input Control File del respectivo análisis Rietveld en DB WS-9807a.

Capítulo 1. Los conceptos previos

1.1. Los cambios de fase.

Una fase tiene las siguientes características: (a) la misma estructura y ordenamiento atómico en todo el material; (b) una fase tiene en general la misma composición y propiedades, y (c) hay una interficie definida entre la fase y cualesquiera otras fases circundantes. Por ejemplo podemos encerrar un bloque de hielo en una cámara con cierto vacío. El hielo empezaría a fundirse y adicionalmente, puede evaporarse algo de agua. Bajo esas condiciones tendríamos tres fases coexistiendo. Cada una de estas formas de H_2O es una fase distinta; cada una tiene un ordenamiento atómico único, propiedades únicas y un límite definido entre cada forma.

1.1.1. Los diagramas de fase.

Son representaciones gráficas de las fases que están presentes en un sistema de materiales a varias temperaturas, presiones y composiciones. La mayoría de los diagramas de fase han sido contruidos según condiciones de equilibrio (condiciones de enfriamiento lento), siendo utilizadas por ingenieros y científicos para entender y predecir muchos aspectos del comportamiento de los materiales. Los diagramas de fases más comunes involucran temperatura versus composición.

Información que podemos obtener de los diagramas de fase:

1. Conocer que fases están presentes a diferentes composiciones y temperaturas bajo condiciones de enfriamiento lento (equilibrio).
2. Averiguar la solubilidad, en el estado sólido y en el equilibrio, de un elemento (o compuesto) en otro.
3. Determinar la temperatura a la cual una aleación enfriada bajo condiciones de equilibrio comienza a solidificar y la temperatura a la cual ocurre la solidificación.
4. Conocer la temperatura a la cual comienzan a fundirse diferentes fases.

1.1.2. Los diagramas de fase de sustancias puras.

Una sustancia pura como el agua puede existir en las fases sólido, líquido y gas, dependiendo de las condiciones de temperatura y presión. Un ejemplo familiar para todos de dos fases de una sustancia pura en equilibrio es un vaso de agua con cubos de hielo. En este caso el agua, sólida y líquida, da lugar a dos fases distintas separadas por una fase límite, la superficie de los cubos de hielo. Durante la ebullición del agua, el agua líquida y el agua vapor son dos fases en equilibrio. Una representación de las fases acuosas que existen bajo diferentes condiciones de presión y temperatura se muestra en la figura 1.1.2.1.

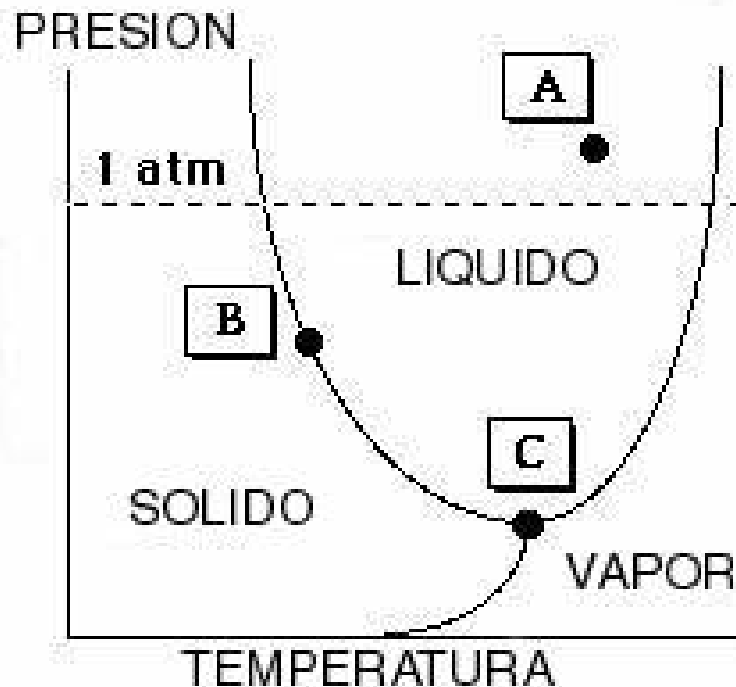


Figura 1.1.2.1. Diagrama de equilibrio de fases aproximado presión-temperatura (PT) para el agua pura. (Los ejes del diagrama se encuentran algo distorsionados).

En el diagrama de fases presión-temperatura (PT) del agua existe un punto triple a baja presión (4579 torr) y baja temperatura (0,0098 °C) donde las fases sólida, líquida y gaseosa coexisten. Las fases líquida y gaseosa existen a lo largo de la línea de vaporización y las fases líquida y sólida a lo largo de la línea de congelación, como se muestra en la figura 1.1.2.1, estas líneas son líneas de equilibrio entre dos fases.

1.1.2.1. La regla de las Fases de Gibbs:

Ecuación que permite calcular el número de fases que pueden coexistir en equilibrio en cualquier sistema:

$$P + F = C + 2 \quad (1)$$

($P+F = C+1$ si la presión es cte = 1 atm)

P = número de fases que pueden coexistir en el sistema elegido

C = número de componentes en el sistema (elemento, compuesto o solución)

F = grados de libertad (número de variables: presión, temperatura y composición)

1.1.3. Los diagramas de fase ternario.

Muchos sistemas de aleaciones se basan en tres o incluso más elementos. Cuando están presentes tres elementos, se tiene una aleación ternaria. Para describir los cambios en la estructura con la temperatura, se debe trazar un diagrama de fases tridimensional.

La figura 1.1.3.1, muestra un diagrama de fases ternario hipotético, formado por los elementos A, B y C. Note que en las dos caras visibles del diagrama están dos eutécticos binarios y un tercer eutéctico binario entre los elementos B y C está oculto en la parte trasera de la gráfica.

Es difícil utilizar un diagrama ternario tridimensional; sin embargo, se puede presentar la información del diagrama en dos dimensiones, mediante cualquiera de los métodos existentes, incluyendo la gráfica de líquidus y la gráfica isotérmica.

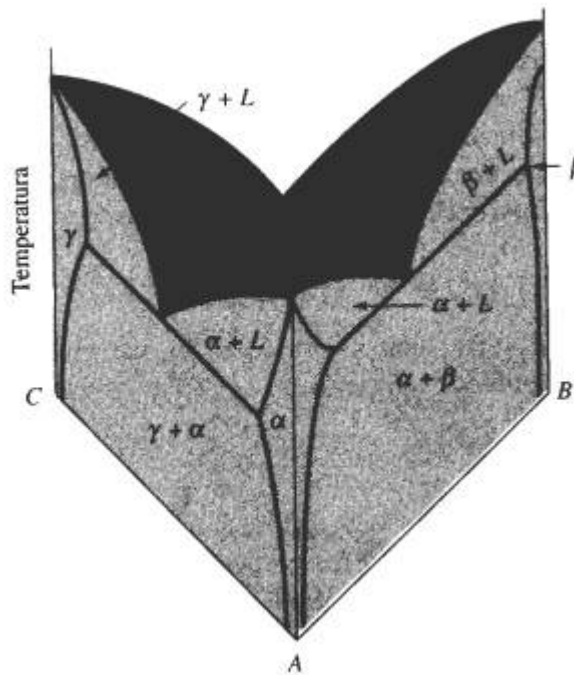


Figura 1.1.3.1. Diagrama de fases ternario hipotético. En cada uno de las tres caras están presentes diagramas de fase binarios.

1.1.3.1. La gráfica de líquidus.

En la figura 1.1.3.1, se observa que la temperatura a la cual se inicia la solidificación está sombreada. Se podrían transferir estas temperaturas para cada una de las composiciones a un diagrama triangular, como en la figura 1.1.3.2, y trazar las temperaturas de líquidus como contornos isotérmicos. Esta presentación es útil para predecir la temperatura de solidificación del material. La gráfica de líquidus también da la identidad de la fase primaria, que se forma durante la solidificación para cualquier composición dada.

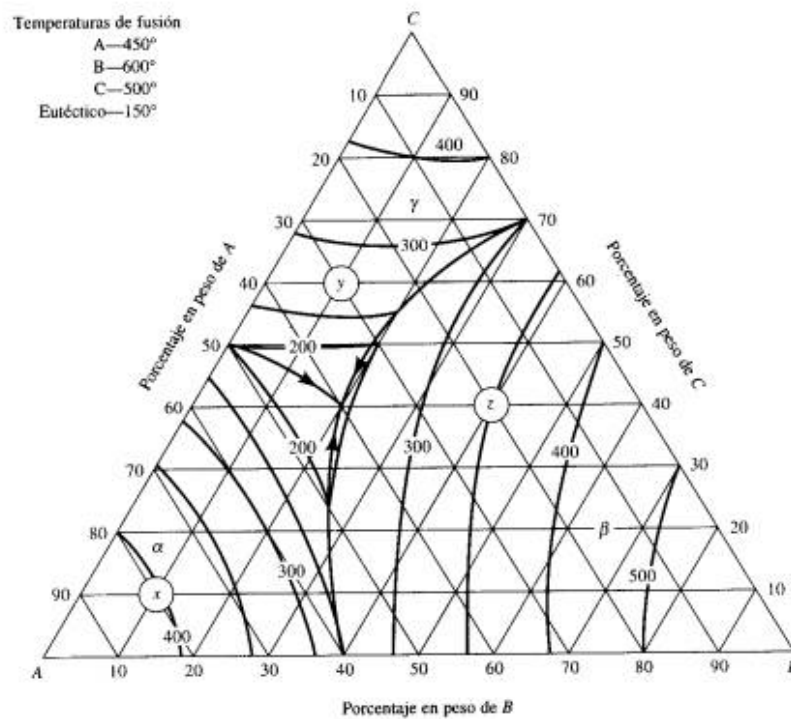


Figura 1.1.3.2. Grafica de líquidus para un diagrama de fases ternario hipotético.

1.1.3.2. La gráfica isotérmica.

La gráfica isotérmica muestra las fases presentes en el material a una temperatura en particular. Resulta útil para predecir las fases, sus cantidades y composiciones a dicha temperatura. La figura 1.1.3.3, muestra una gráfica isotérmica de la figura anterior a temperatura ambiente.

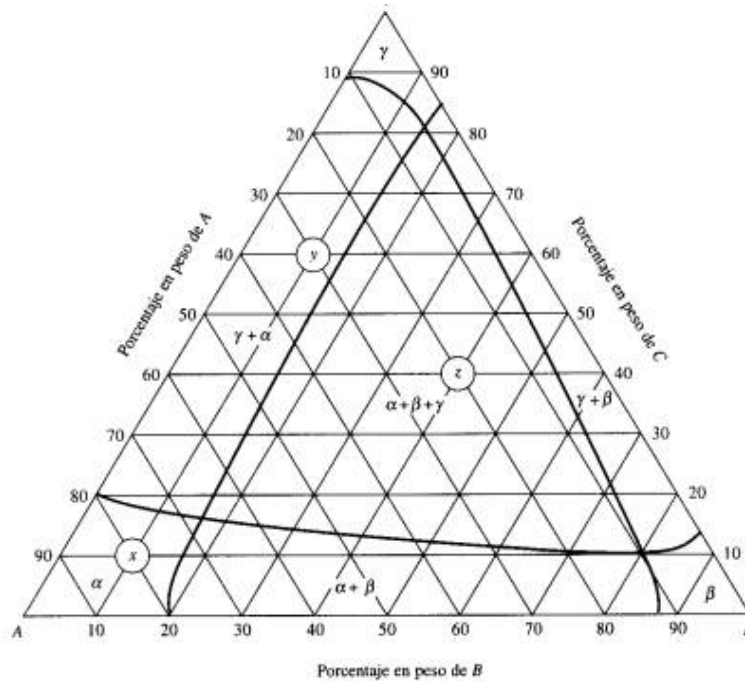


Figura 1.1.3.3. Gráfica isotérmica a temperatura ambiente para un diagrama de fases ternario hipotético.

1.1.4. Los diagramas TTT.

Los diagramas Temperatura - Tiempo Transformación gráficamente describen las velocidades, tiempos y temperaturas a las cuales se producen las transformaciones de las aleaciones a estructuras fuera del equilibrio :

Diagrama de Transformación Isotérmica (TI): diagrama de transformación tiempo - temperatura que indica el tiempo necesario para que una fase se descomponga en otra fases isotérmicamente a diferentes temperaturas. Permite predecir estructura, propiedades mecánicas y el tratamiento térmico en los materiales.

Diagrama de Transformación de Enfriamiento Continuo

(TEC): diagrama de transformación tiempo - temperatura que indica el tiempo para que una fase se descomponga continuamente en otras fases a diferentes velocidades de enfriamiento. Un ejemplo de este diagrama lo podemos apreciar en la figura 1.1.4.1.

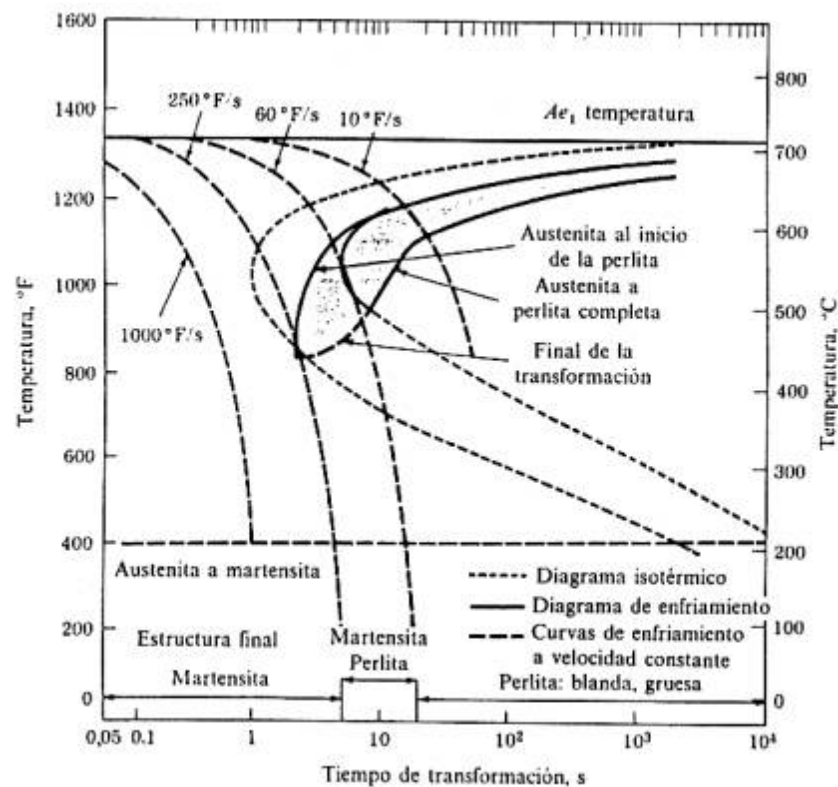


Figura 1.1.4.1. Diagrama TTT típico de la Austenita.

1.2. Las estructuras superconductoras de óxido de cobre.

1.2.1. La estructura perovskita.

El nombre perovskita (o perovskite) no tiene un significado científico, es solamente un nombre para una familia de estructuras cuya clase genérica está representada por ABO_3 , la cual puede ser descrita como un conjunto de octaedros BO_6 que comparten sus vértices, creándose grandes cavidades que ocupan los cationes **A** más voluminosos, como nos muestra la figura 1.2.1.1.

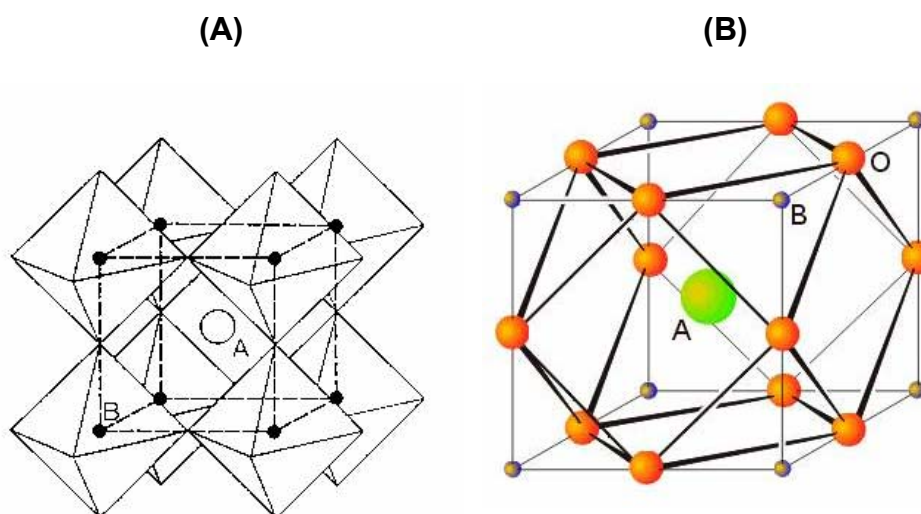


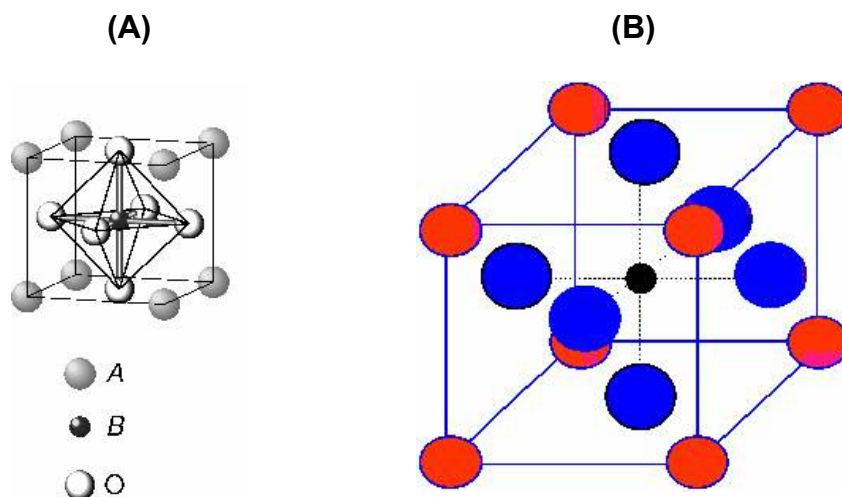
Figura 1.2.1.1. Celda tipo A para la estructura perovskita ABO_3 .

Existen tres formas cristalográficas de la estructura perovskita con las siguientes constantes de red y volúmenes de celda unitaria, como se muestra en la tabla 1.2.1.1.

Tabla 1.2.1.1. Formas cristalográficas de la perovskita

Sistema	Parámetros de red	Volumen
Cúbico	$a = b = c = 4.0118 \text{ \AA}$	64.57 \AA^3
Tetragonal	$a = b = 3.9947 \text{ \AA}$, $c = 4.0336 \text{ \AA}$	64.37 \AA^3
Ortorrómico	$a = 5.6696 \text{ \AA}$, $b = 5.6823 \text{ \AA}$, $c = 3.990 \text{ \AA}$	128.14 \AA^3

La llamada celda unitaria de la perovskita tipo **A** (con el átomo **A** en el centro de la celda), puede verse en la figura 1.2.1.1B, el átomo central **A** está coordinado por ocho átomos **B**, en los vértices del cubo y por 12 átomos de oxígenos en la mitad de las aristas. La estructura perovskita también puede representarse si se mueve el origen de la celda unitaria al centro del cuerpo. Esto tiene el efecto de poner los átomos **A** en cada vértice, átomos de **B** en el centro del cuerpo y un átomo de oxígeno en el centro de cada cara, como se muestra en las figuras 1.2.1.2.

Figura 1.2.1.2. Celda tipo B para la estructura perovskita ABO_3 .

1.2.2. La estructura del “YBaCuO”.

Setenta y seis años después que Heike Kamerlingh Onnes reportara por primera vez la superconductividad [12], el dos de Marzo de 1987, Chu y Wu [13] reportaron superconductividad a 93 K en una fase mixta. De hecho el polvo microcristalino estaba constituido por granos verdes y otros negros. La identificación de la fase de $T_c = 90$ K la realizó Bob Cava de los Laboratorios Bell, quien entre los máximos de difracción de rayos x de la mezcla de fases descubrió una estructura similar a la estructura perovskita y preparó composiciones próximas a ABO_3 llegando a la composición $YBa_2Cu_3O_{9.8}$, cuya transición está en torno a los 93 K, y tras presentarlo a la oficina de patentes lo publicó el 10 de marzo de 1987 [14].

Determinar la estructura cristalina de un óxido inorgánico es un trabajo rutinario, pero en este caso la situación es complicada pues el oxígeno cambia las condiciones de preparación dando lugar a diferentes simetrías cristalográficas; además el “YBaCuO” posee un punto de fusión incongruente, lo que significa que se descompone en varias fases, ninguna de las cuales es superconductora; por ello no pueden crecer cristales por enfriamiento lento del fundido. Por último los cristales de “YBaCuO” están por razones de la estructura que poseen, maclados, por lo que cada cristal macroscópico está formado por dos conjuntos de dominios idénticos intercrecidos y

relacionados entre si por una operación de simetría, en general un plano o un plano y un eje de simetría.

Por estos motivos los primeros resultados de la estructura fueron incompletos, el oxígeno quedaba sin precisar o a veces erróneos debido a que la macla aumentaba ficticiamente la simetría.

Las primeras determinaciones rigurosas de la estructura cristalina del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Sistema 123) se hicieron por difracción de neutrones y por el método de Rietveld [15].

El sistema 123 es una celda perovskita triple del tipo ABO_3 con deficiencia de átomos de oxígeno. La estructura cristalina del sistema 123 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$) es una estructura ortorrómbica perteneciente al grupo espacial pmmm . La imagen de esta estructura la podemos apreciar en la figura 1.2.2.1.

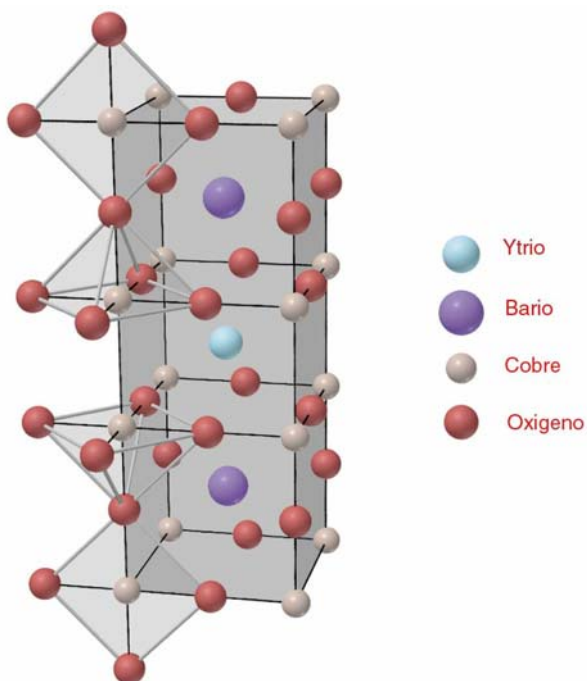
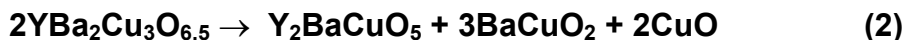


Figura 1.2.2.1. La celda unidad de la estructura de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Analizándolo en términos de la estructura triple perovskita ABO_3 estando las posiciones A ocupadas por los cationes mas grandes, Ba e Y, las posiciones B ocupadas por los cationes de Cu, y las pociones O por los aniones de oxigeno. Las vacantes de oxigeno no son en realidad tal, pues se encuentran ordenadas, lo que se traduce en que el numero de coordinación del átomo de Cu sea menor que seis transformando los octaedros de la perovskita en pirámides y planos. Así, hay átomos de Cu en los vértices de la celda unitaria y sobre las aristas de la celda unitaria en las coordenadas $(0, 0, 1/3)$ y $(0, 0, 2/3)$. El átomo en el centro de la celda (esto es en el centro de la sección media) es ahora el átomo de Y. Los átomos de Ba están en los centros de los cubos superior e inferior.

1.2.3. Las fases del YBaCuO.

Cuando cantidades apropiadas en polvo de Y_2O_3 , BaO y CuO son mezcladas y recocidas, el YBCO se descompone de acuerdo a al siguiente ecuación [16]:



es aquí donde el compuesto Y_2BaCuO_5 hace su aparición.

En el sistema ternario [17, 18] Y_2O_3 - BaO – CuO, solamente se conocen las líneas de unión y las temperaturas de la línea de líquidus.

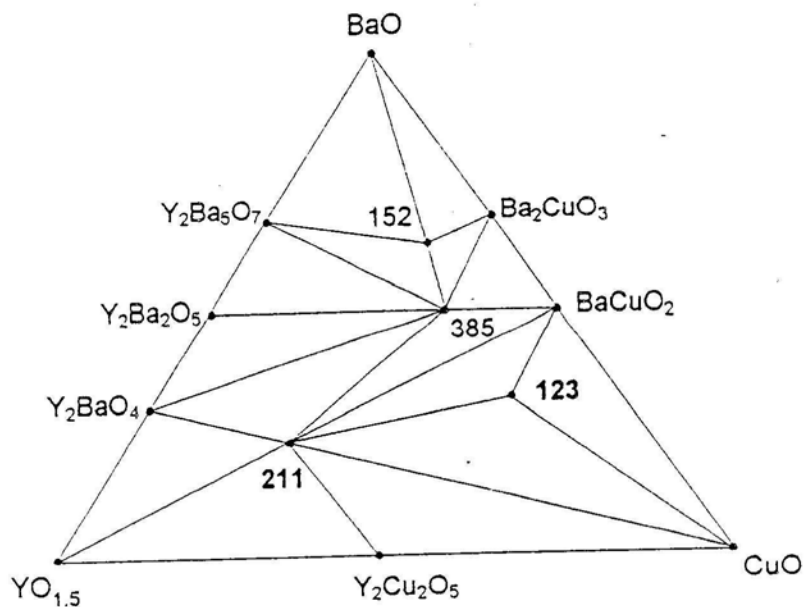


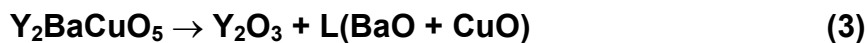
Figura 1.2.3.1 Diagrama de fase ternario del sistema 123.

El sistema 123, es un sistema muy sofisticado y complejo pues posee problemas tales como equilibrio muy lento con la presión parcial de oxígeno y la contaminación que sufre del sustrato. El diagrama de fases para el compuesto 123 [19, 20] se muestra en la figura 1.2.3.1.

1.2.4. El Y_2BaCuO_5 .

Es conocido también como la fase verde o fase 211, como se vio en la sección anterior hace su aparición durante la mezcla y recocido de cantidades apropiadas en polvo de Y_2O_3 , BaO y CuO.

Para altas temperaturas el 211 no es estable, así al aumentar la temperatura, la fase se descompone siguiendo la siguiente ecuación [16]:



donde L(Ba + CuO), es una fase liquida conteniendo BaO y CuO.

Así la fase 123 se descompone en una fase 211 mas una fase liquida y luego se descompone en Y_2O_3 más liquido que permanece estable hasta arriba de los 1500 °C. (Ver figura 1.2.4.1).

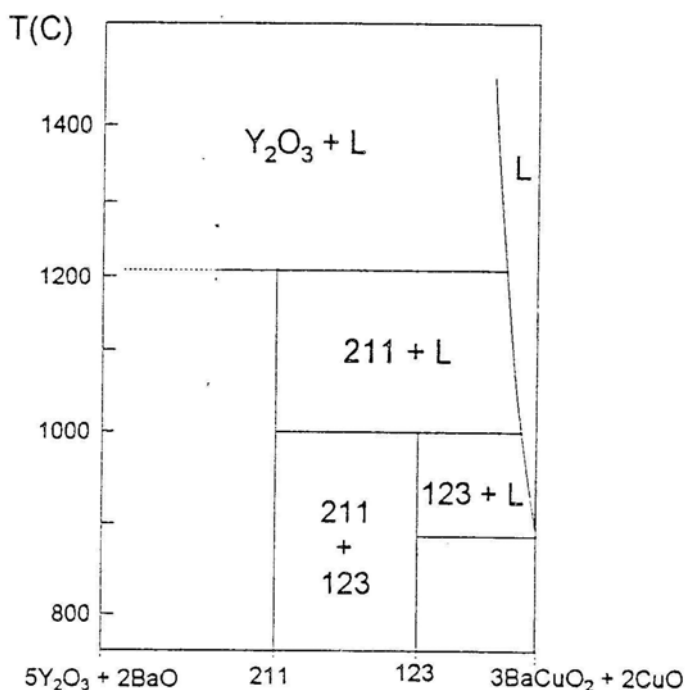


Figura 1.2.4.1. Diagrama de fase del compuesto Y211.

Al enfriar el Y_2O_3 y el liquido, reaccionan para producir la fase 211 alrededor de los 1200 °C, siguiendo la siguiente ecuación [16]:



Debajo de los 1000 °C la fase 211 reacciona con el líquido para producir la fase superconductora 123 otra vez, por una solidificación peritética de acuerdo a la reacción [16].



Un lento enfriamiento de flujo de oxígeno conlleva a la presencia de la fase 123.

1.3. El fenómeno de la difracción de rayos X.

1.3.1. Los rayos x

Los rayos x son ondas electromagnéticas altamente energéticas. Poseen una longitud de onda cuyo valor está comprendido entre 0.1Å y 1000Å.

Los equipos que se utilizan en los laboratorios de Cristalografía para producir estos rayos X son relativamente sencillos. Un esquema de un tubo típico de rayos X, lo podemos apreciar en la figura 1.3.1.1.

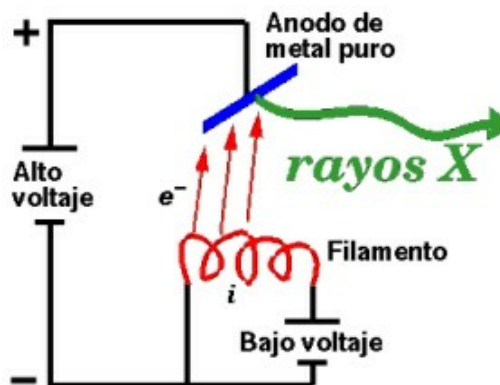


Figura 1.3.1.1. Esquema de un tubo convencional de rayos X.

Las radiaciones características más importantes en cristalografía de rayos X son las llamadas *líneas K-alpha*, (ver figura 1.3.1.2), donde los electrones caen a la capa más interior del átomo. Sin embargo, además de estas longitudes de onda concretas, se produce también todo un espectro de longitudes de onda muy próximas entre sí y que se denomina radiación continua, debido al frenado por el material, de los electrones incidentes.

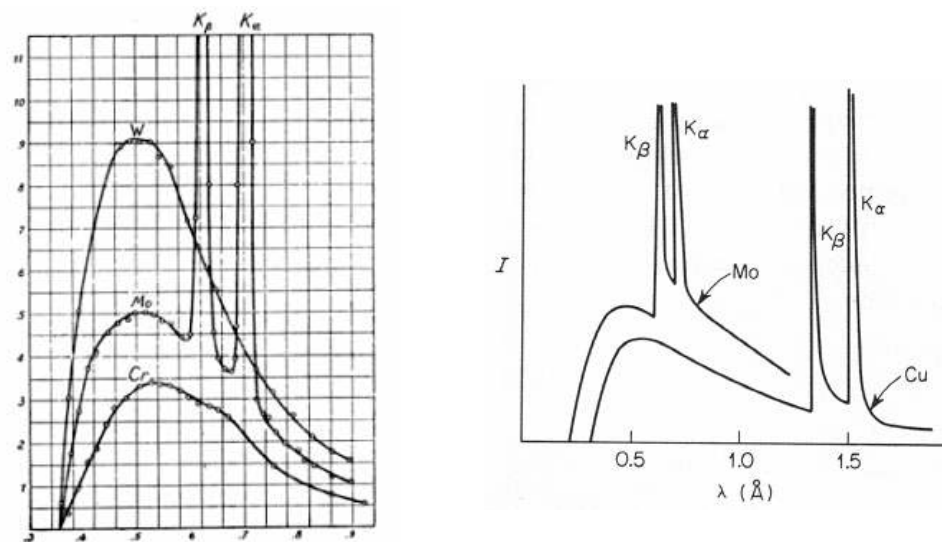


Figura 1.3.1.2. Distribución de longitudes de onda de los rayos X que se producen en tubos convencionales de rayos X en donde el material anódico es cobre (Cu), molibdeno (Mo), cromo (Cr) ó wolframio (W) . Sobre el llamado espectro continuo aparecen las llamadas líneas características K-alpha y K-beta. El principio de los espectros continuos aparecen a una longitud de onda que es aproximadamente $12.4/V$, en donde V representa los kV entre filamento y ánodo. Para una misma tensión entre ánodo y filamento, sólo se excitan las radiaciones características del molibdeno (figura de la izquierda).

1.3.2. El fenómeno de la difracción de rayos X.

Es el fenómeno físico a través del cual se manifiesta la interacción fundamental de los rayos X con los cristales (materia ordenada). Teniendo una distribución de átomos, con sus correspondientes planos de reflexión de rayos X, la ley de Bragg establece que una interferencia constructiva ocurre cuando:

$$n\lambda = 2 d \sin \theta \quad (6)$$

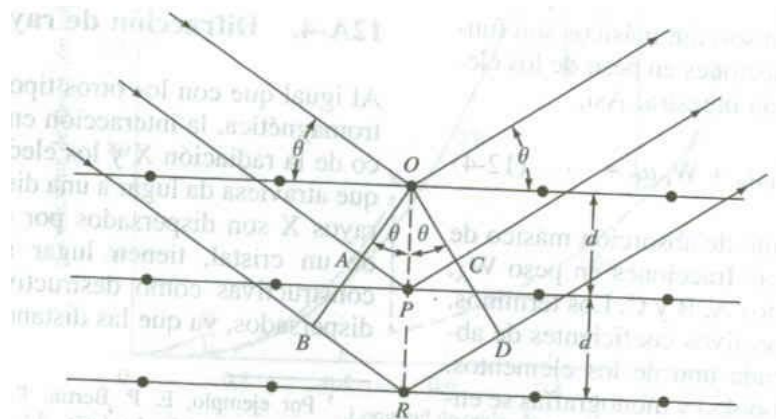


Figura 1.3.2.1. Haces incidentes reflejados en los planos d correspondientes a un arreglo de átomos.

La ecuación (6) relaciona el ángulo incidente (θ) de la radiación X en el cristal con la distancia interplanar de la red cristalina (d), característicos de la especie cristalina. (ver la figura 1.3.2.1).

Cuando un haz de rayos lo hacemos incidir sobre una muestra en polvo, este encuentra una cantidad muy grande de partículas orientadas aleatoriamente.

Un difractograma, registra la intensidad de rayos X difractados en función del ángulo de barrido 2θ , (Figura 1.3.2.2).

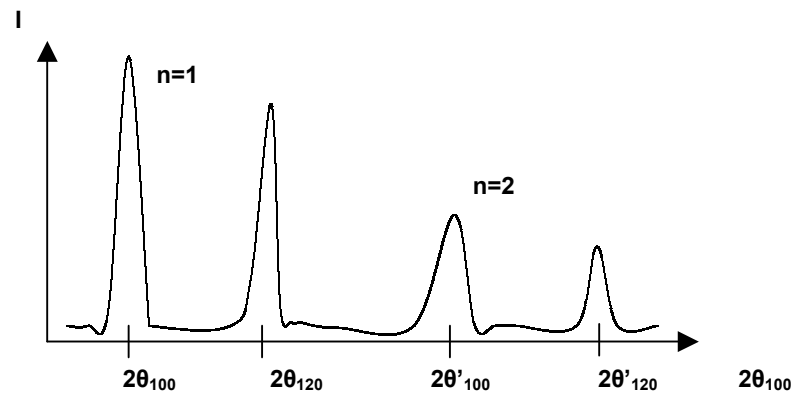


Figura 1.3.2.2. Difractograma de rayos X.

Para el caso particular de una familia de planos hkl , de acuerdo con la ley de Bragg, se tiene la siguiente relación :

$$2d_{hkl} \text{ Sen } \theta_{hkl}^{\lambda} = n\lambda \quad (7)$$

Donde el valor de la distancia interplanar d_{hkl} es característica de la estructura de los cristales y de los parámetros de red de la muestra que se analiza. El valor de θ_{hkl}^{λ} obviamente depende de la longitud de onda λ de los rayos que inciden en el plano hkl . En una muestra en polvo, la distribución espacial de las partículas asegura que cualquier familia de planos hkl se distribuyan homogéneamente en todas las direcciones.

La geometría de disposición del haz incidente, la superficie de la muestra y el detector sólo permite detectar las reflexiones que ocurren en aquellos planos hkl que son paralelos al nivel de referencia.

1.4. La microscopia electrónica de barrido.

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es un equipo de análisis que nos puede dar rápidamente información de la morfología, tamaño de grano y la composición química de un objeto sólido.

Para obtener una imagen por microscopia de electrones, la superficie de una muestra sólida es barrida según un *modelo raster* con una haz de electrones muy finos. Un raster es un modelo de barrido similar al utilizado en un tubo de rayos catódicos, en el que un haz de electrones (1) barre la superficie en línea recta, (2) vuelve a la posición inicial y (3) es desplazada hacia abajo una distancia establecida. Este proceso se repite hasta que el área deseada de la superficie ha sido barrida. Al barrer la superficie con un cañón de electrones de energía elevada se producen diversos tipos de señales. Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger, además fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías, (ver figura 1.4.3.1). Todas estas señales se han utilizado en estudios de superficies, pero las más usuales corresponden a electrones retrodispersados y secundarios, que sirven de base a la microscopia de barrido de electrones.

1.4.1. Los electrones secundarios.

Los electrones secundarios son creados por el paso de un electrón incidente a través de un átomo. El electrón incidente transmite una parte de energía a un electrón por la banda de conducción, provocando así una ionización. Los electrones

secundarios son creados por el paso de un electrón incidente cerca de un átomo. El electrón incidente puede transmitir una parte de su energía a un electrón poco vinculado de la banda de conducción provocando así una ionización por eyección de este último electrón. La energía cinética de este último no puede excederse 50eV. Cada electrón incidente puede crear varios electrones secundarios.

1.4.2. Los electrones retrodispersados.

Los electrones retrodispersados son causados por la colisión entre un electrón incidente y un átomo. Son electrones primarios que reaccionaron de manera elástica con núcleos de los átomos. Se dispersan en todas las direcciones con una escasa pérdida de energía. A causa de su fuerte energía, los electrones retrodispersados recuperados pueden proceder de mayor profundidad que los de los electrones secundarios. Tienen una sensibilidad topográfica claramente inferior. A causa de su origen, la cantidad de electrones retrodispersados crecen con el número atómico de los átomos constitutivos del objetivo.

1.4.3. Los fotones X .

La emisión de un fotón X permite a un átomo ionizado bajo el impacto del haz de electrones, de volver de nuevo al estado fundamental.

Los fotones X poseen una energía característica consustancial a cada elemento que los emitió. Estos fotones son recogidos y clasificados según sus energías o sus longitudes de onda para dar información sobre la composición de la muestra.

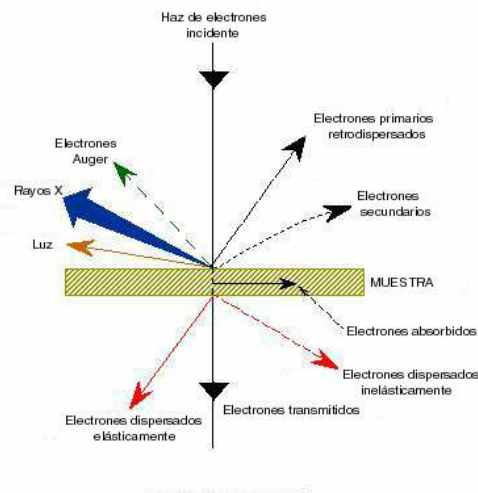


Figura 1.4.3.1. Señales producidas cuando un haz de electrones inciden en una muestra.

1.4.4. El funcionamiento de un MEB.

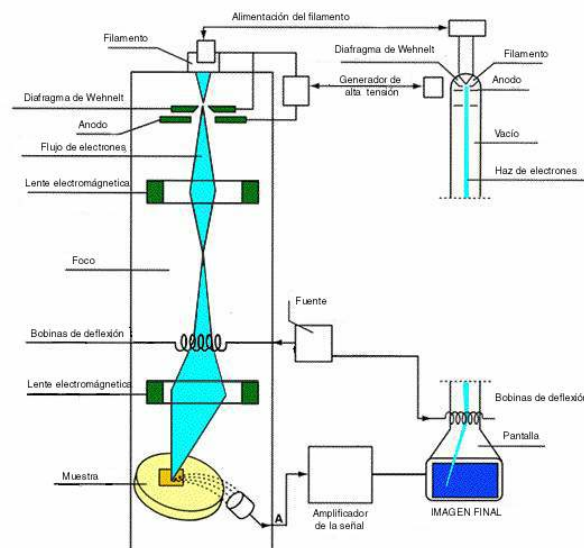


Figura 1.4.4.1. Esquema de un microscopio electrónico de barrido.

Un esquema típico de un microscopio electrónico es mostrado en la figura 1.4.4.1, en el cual podemos apreciar la diferentes partes que lo conforman y detallamos a continuación.

1.4.4.1. El cañón de electrones.

El cañón sirve para producir los electrones primarios. Como en la mayoría de los casos el microscopio utiliza un tríodo termoelectrónico. El cátodo es un filamento de tungsteno con forma de V. Se calienta alrededor a 2700 K y tiene una duración de vida de 40 a 120 horas. El filamento está rodeado de un cilindro hueco: el wehnelt (Ver figura 1.4.4.1.1). El potencial del wehnelt difiere del filamento en algunos centenares de voltios, lo cual sirve para regular la intensidad del haz electrónico y trae los electrones emitidos. Los electrones se aceleran a continuación hacia el ánodo.

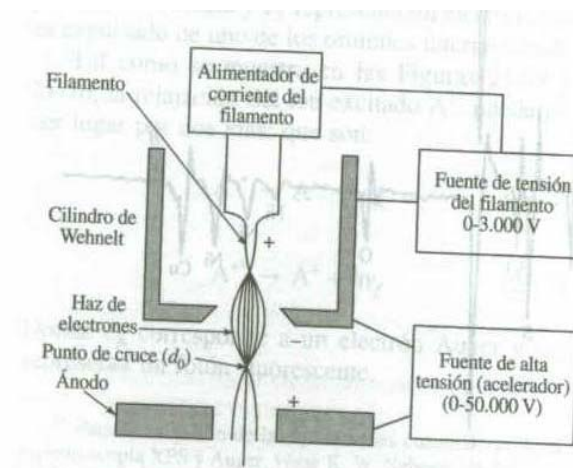


Figura 1.4.4.1.1. Diagrama del filamento.

1.4.4.2. La columna electrónica.

Está constituida esencialmente por tres lentes electromagnéticas. Estas están destinadas a concentrar el haz primario en un punto específico. Los mejores resultados se pueden concentrar una corriente intensa en una mancha lo más pequeña posible. Los parámetros importantes son el brillo del haz y las propiedades ópticas de la última lente que concentra (el objetivo). En la columna electrónica se encuentra también las bobinas de deflexión que permiten el barrido de la muestra por el haz.

1.4.4.3. La detección de electrones secundarios.

Este detector es uno de los mejores sistemas de amplificación de corriente: el fotomultiplicador. Los electrones secundarios son atraídos por el colector (+ 300V) y a continuación los acelera hacia el centelleador (10KV) que absorbe los electrones y emite fotones. Éstos llegan en el fotomultiplicador a través de una guía de luz. En el fotomultiplicador, los fotones se convierten en electrones que van muy rápidamente a multiplicarse gracias a una sucesión de placas. La ganancia de este detector es del orden de 10^6 .

1.4.4.4. La detección de electrones retrodispersados.

Está constituido por diodos de silicio. Implica dos sectores sensibles en la misma superficie y permite obtener por una parte las señales de las fases de la muestra y por otro lado las señales de la topografía de la muestra.

1.4.4.5. La detección de rayos X.

Es por medio de un diodo de silicio dopado al litio. Cada fotón que llega en el diodo va a causar en salida un impulso de tensión proporcional al de este fotón X. El espectro X obtenido es un histograma del numero de impulsos en función de su altura.

1.4.4.6. La formación de imágenes.

La imagen se obtiene secuencialmente punto por punto desplazando el haz de electrones primarios sobre la superficie de la muestra. La imagen se reconstruye entonces utilizando la señal generada por los distintos detectores para modular el brillo de tubo catódico. La relación entre el formato de la pantalla y el de la zona barrida sobre la muestra determina el crecimiento.

II. LAS TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

2.1. La muestra.

La muestra inicial utilizada en el presente trabajo fue hecha por reacción de estado sólido, el compuesto fue previamente elaborado y cedido gentilmente por el Msc. Juan Carlos González G. del Instituto de Ciencias de los Materiales de Barcelona.

Estas muestras fueron molidas reiteradas veces en un mortero de ágata y tamizada, con un tamiz de 270 mesh, otras tantas con el objetivo de conseguir granos uniformes.

2.2. El tratamiento térmico.

El tratamiento térmico es una etapa importante en la preparación de la muestras, como no se tuvo acceso a dicha preparación, se procedió hacerle un tratamiento térmico posterior, con la finalidad de observar la variación estructural de la muestra.

El proceso de sinterizado de las cerámicas puede ser distinguido, en primer lugar, por la amplia variación en el régimen de temperatura - tiempo, es decir la curva de recocido [21]. Las razones de calentamiento y de enfriamiento varían entre 50 – 60 °K/h ó 100 – 150 °K/h, y las temperaturas de recocido son también variadas.

Previamente se formó dos pastillas de 1 cm de diámetro cada una con 1g de muestra inicial Y_2BaCuO_5 respectivamente, sometiéndolas a procesos de presión de 7 atmósferas por centímetro cuadrado durante 5

minutos. Se procedió con dos tratamientos térmicos de dos porciones de muestra distinto según se detalla a continuación.

Para el tratamiento térmico a 1100 °C

- Se colocó la muestra en una barqueta de alumina dentro del horno termo eléctrico.
- Se elevó la temperatura, a razón de 100 °C/h, hasta llegar a los 1100 °C, esto en un flujo de O₂.
- Se dejó recocer la muestra a esta temperatura por espacio de 7 horas.
- Culminado este tiempo, se enfrió la muestra a razón de 50 °C/h, hasta llegar a la temperatura ambiente.
- La figura 2.1.1, muestra la curva de recocido T (°C) vs t (h), para este tratamiento térmico.

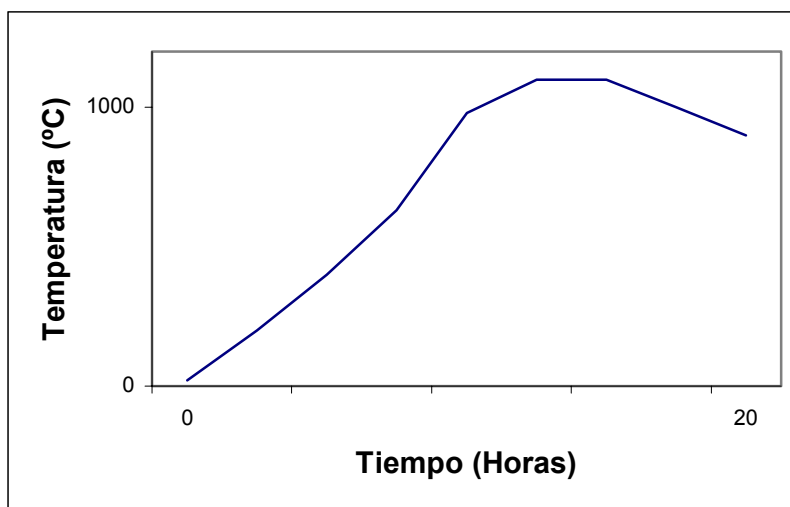


Figura 2.2.1. Curva de recocido para el primer tratamiento térmico.

Para el tratamiento térmico a 1300 °C

- Se colocó la muestra en una barqueta de alumina dentro del horno termo eléctrico.
- Se elevó la temperatura, a razón de 100 °C/h, hasta llegar a los 1100 °C, esto en un flujo de O₂.
- Se dejó calcinar la muestra a esta temperatura por espacio de 7 horas.
- Culminado este tiempo, se enfrió la muestra a razón de 50 °C/h, hasta llegar a la temperatura ambiente.
- La figura 2.1.2, muestra la curva de recocido T (°C) vs t (h), para este tratamiento térmico.

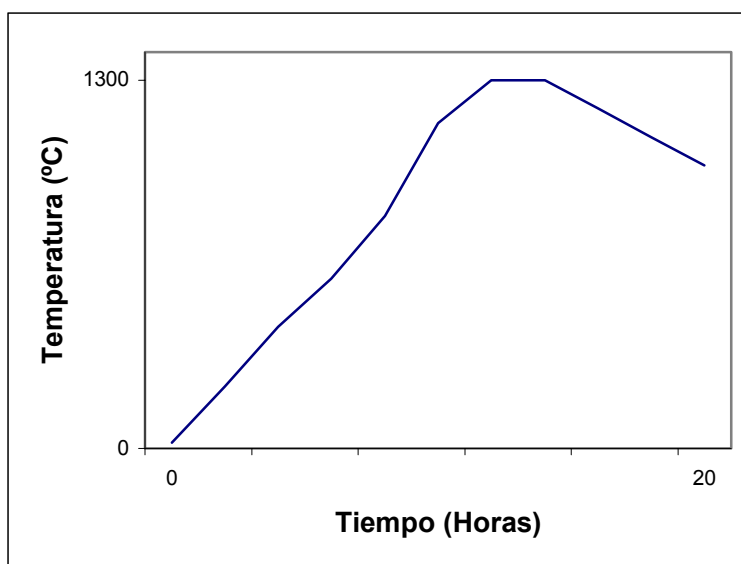


Figura 2.2.2. Curva de recocido para el segundo tratamiento térmico.

Una vez culminado el recocido la muestra fue molida cuidadosamente en un mortero y tamizado reiteradas veces a fin de lograr uniformidad en los granos de la muestra.

Para el tratamiento térmico de las pastillas se utilizó un Horno tubular de la Facultad de Ciencias Físicas UNMSM, marca HONEY WELL BLUEM Electric Company; Model Number: RG 2090A-1; Electric Date: 120 V / 1PH/50-60 CY; Range Temperature: 0 - 1482 °C; Maximun Watts: 2.6 KW el cual es representado en la figura 2.2.3.

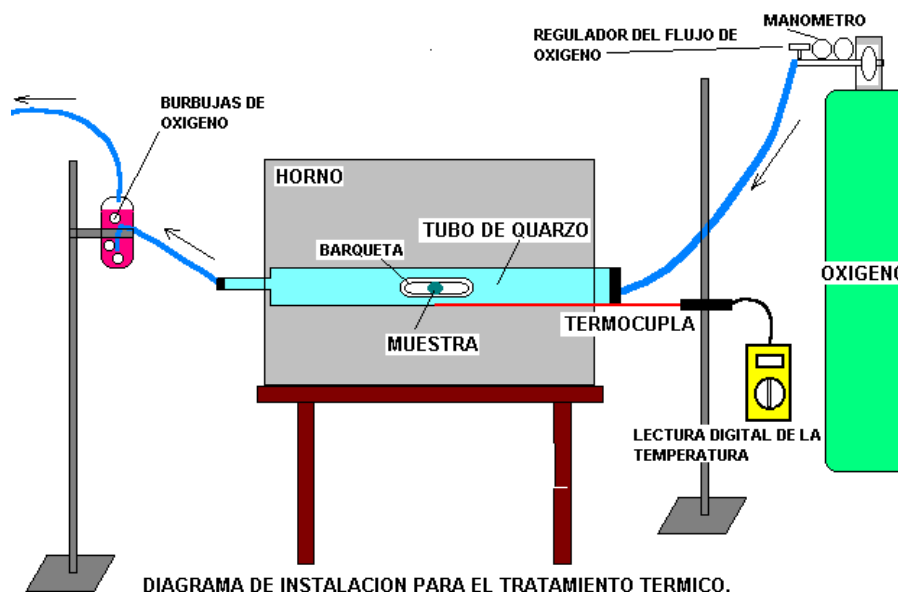


Figura 2.2.3. Descripción esquemática del horno.

2.3. La adquisición por microscopia electrónica de barrido.

Esta técnica es útil para la visualización y análisis de las muestras en su forma microscópica. La única condición para el análisis es que la muestra debe presentar ausencia de líquidos y además debe ser conductora de corriente eléctrica. Los polvos de la muestra fueron molidos suavemente antes de observaciones de la microscopia electrónica y

depositados en las tiras conductoras del carbón lateral doble unidas a los portamuestra. Las muestras no fueron cubiertas con la capa metálica para las observaciones de MEB para poder apreciar las características superficiales de interés.

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL LV- SEM 5600 del Instituto de Física de la Universidad Autónoma de México. (SEM - Scanning Electron Microscopy - LV Low Vacuum).

En dicho microscopio se analizaron, tanto la muestra inicial adquirida, así como también la tratada a 1300 °C.

2.4. La difracción de rayos X.

Esta técnica es de gran ayuda para identificar la estructura de la red y para el modelamiento de la celda unitaria básica.

Se utilizó un difractómetro de rayos X marca Miniflex Rigaku, del Laboratorio de Rayos X de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

Se trabajó en el rango de $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$, con un paso de $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$, usando el valor medio de la radiación $K\alpha$ de Cu. Los datos fueron colectados mediante una interfase y digitalizados mediante el uso del programa de base de datos ORIGIN 5.0 y del programa de refinamiento por Rietveld, DBWS-9807 [22].

Se hizo lo propio para muestra original, como para las tratadas térmicamente a temperaturas de 1100 °C y 1300 °C.

III. LOS ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.

En el capítulo 2 se explicó acerca de los tratamientos térmicos realizados a la muestra original. El análisis del compuesto se realizó por diversas técnicas: un análisis del tamaño de grano e impurezas usando la microscopia electrónica de barrido (MEB). La caracterización se hizo por el respectivo difractograma de rayos X, y el análisis estructural se hizo utilizando el método de Rietveld, en la que se propuso diferentes modelos de su estructura cristalina, que permitió determinar la real, así como sus respectivos parámetros de red. Finalmente la estructura fue modelada usando el programa CaRine v3.1.

3.1. La muestra Y211 sin tratamiento térmico.

3.1.1. El Difractograma de rayos X de Y211 normal.

Cantidades de muestra de Y211 normal fueron analizadas por difracción de rayos X, este difractograma lo podemos apreciar en la figura 3.1.1.1.

Analizando mas detenidamente el patrón de rayos X de la muestra inicial podemos identificar a los cuatro picos mas intensos, estos corresponden a los índices de Miller: [311], [112], [020], [421], según lo que podemos apreciar en la figura 3.1.1.2.

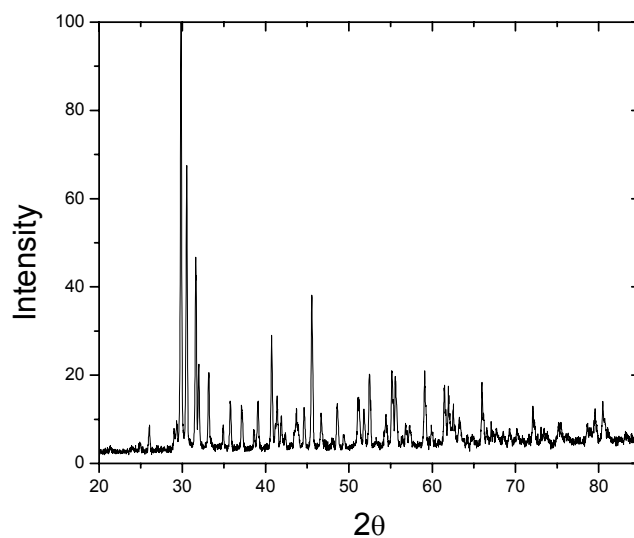


Figura 3.1.1.1. Patrón de difracción de rayos X de la muestra original de Y_2BaCuO_5 .

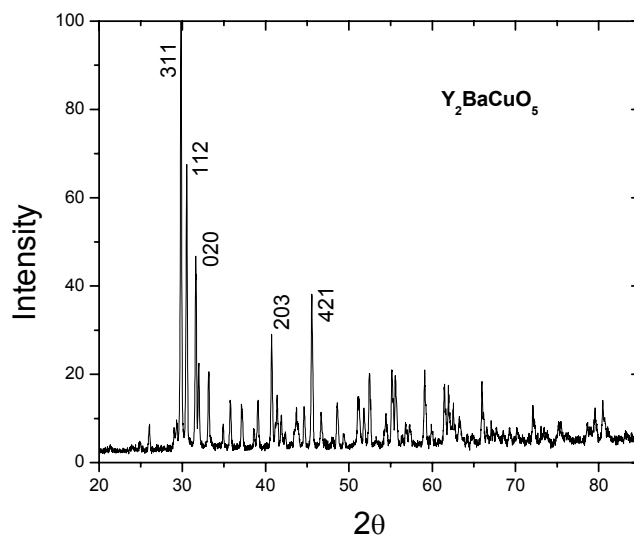


Figura 3.1.1.2. Patrón de difracción de rayos X indexado de la muestra original de Y_2BaCuO_5 .

3.1.2. El análisis por microscopía electrónica de barrido de Y211 normal.

Las observaciones de la microscopia electrónica de la exploración fueron realizadas en un microscopio JEOL LV- SEM 5600 equipado de un sistema Thermonoran EDS. Como bien menciona su nombre es un microscopio que trabaja con bajo vacío (Low Vacuum). La muestra fue molida suavemente antes hacer las observaciones de la microscopia electrónica y depositados en dobles tiras conductoras de carbón unidas a los portamuestras. Las muestras no fueron cubiertas con la capa metálica para las observaciones MEB.

El análisis químico fue hecho en zonas cercanas lo que esta mostrado en varias imágenes de MEB, usando el software del sistema Thermonoran.

Las imágenes MEB a la muestra sin tratamiento térmico son mostradas a continuación. La figura 3.1.2.1a, muestra una vista a 1000x del compuesto inicial Y_2BaCuO_5 . Se puede observar en la morfología un aglomerado de granos grandes con respecto a los otros, esto se debe a que parte de la muestra original no fue tamizada. La coloración presentada en la muestra es verde.

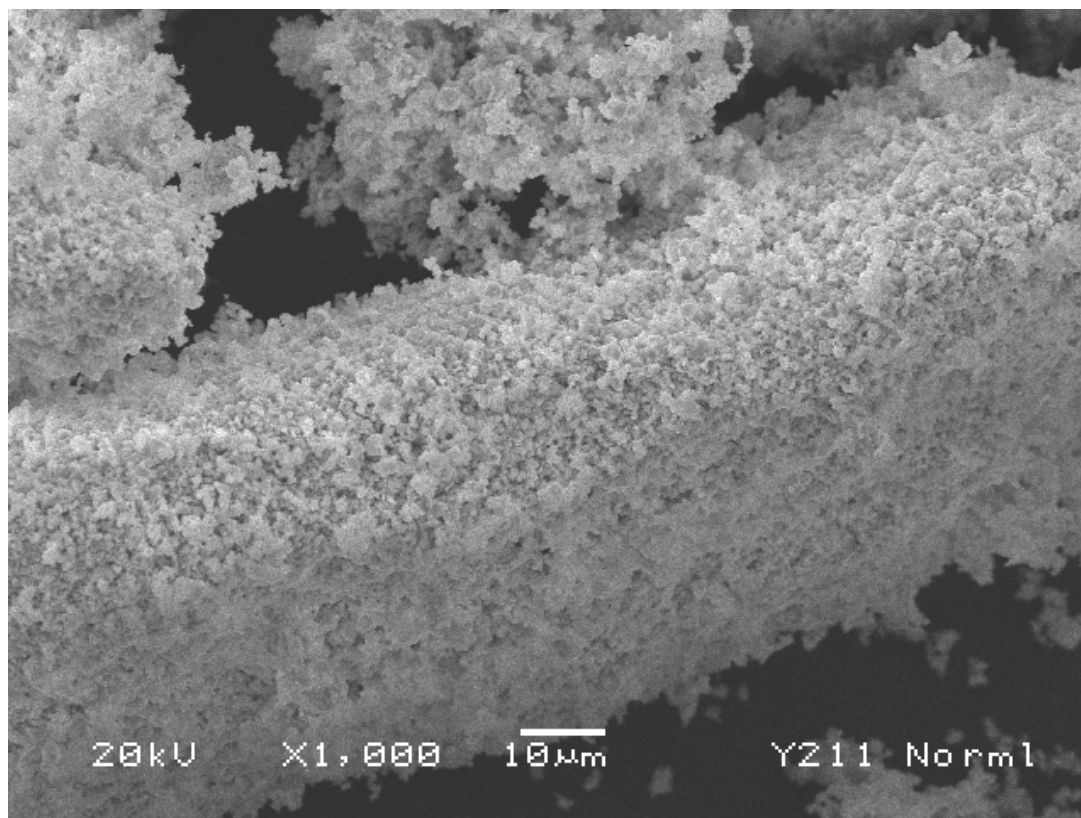


Figura 3.1.2.1a. Vista a 1000x del compuesto Y_2BaCuO_5 .

El análisis químico por Energy Dispersive X-ray (análisis EDX) es mostrado en la figura 3.1.2.1.1b, en la cual se puede observar mayor intensidad en el pico del itrio, esto en correspondencia a la mayor cantidad de átomos de itrio en el compuesto Y211.

Todas las muestras eran almacenadas y transportadas en envolturas de aluminio, de ahí la presencia de aluminio como impureza es observada en los análisis EDX.

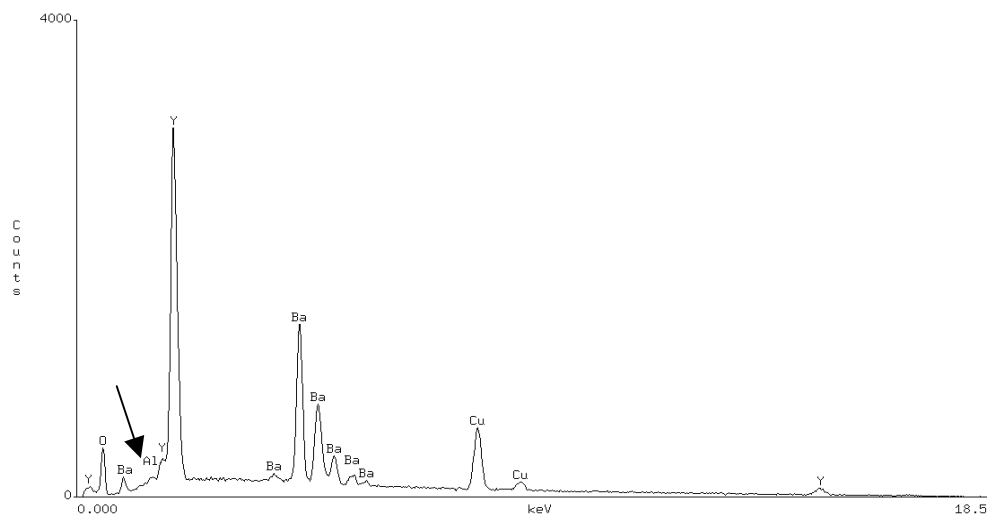


Figura 3.1.2.1b. Análisis químico del compuesto Y_2BaCuO_5 .

La tabla 3.1.2.1, indica las relaciones porcentuales analizadas por EDX de cada uno de los elementos encontrados en el compuesto Y_2BaCuO_5 , con respecto a los pesos moleculares y despreciando al aluminio (Al) en el compuesto, la presencia de los elementos en el compuesto Y_2BaCuO_5 esta dada por la figura 3.1.2.1c.

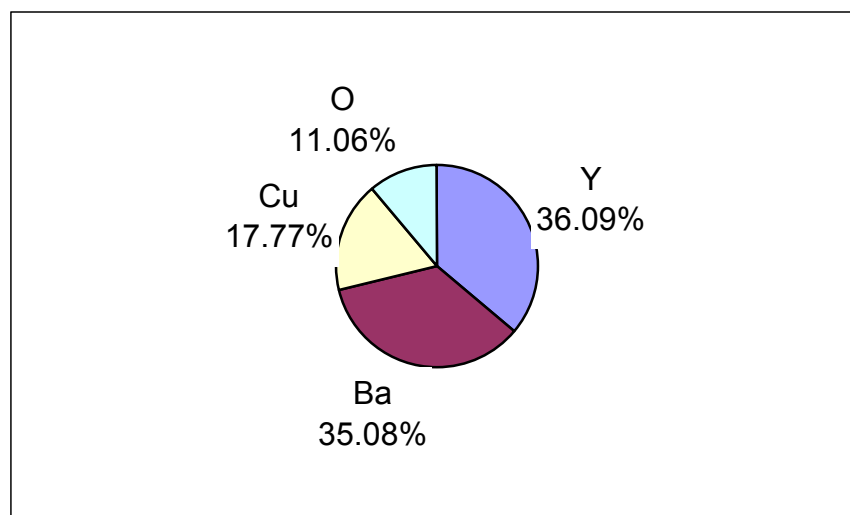


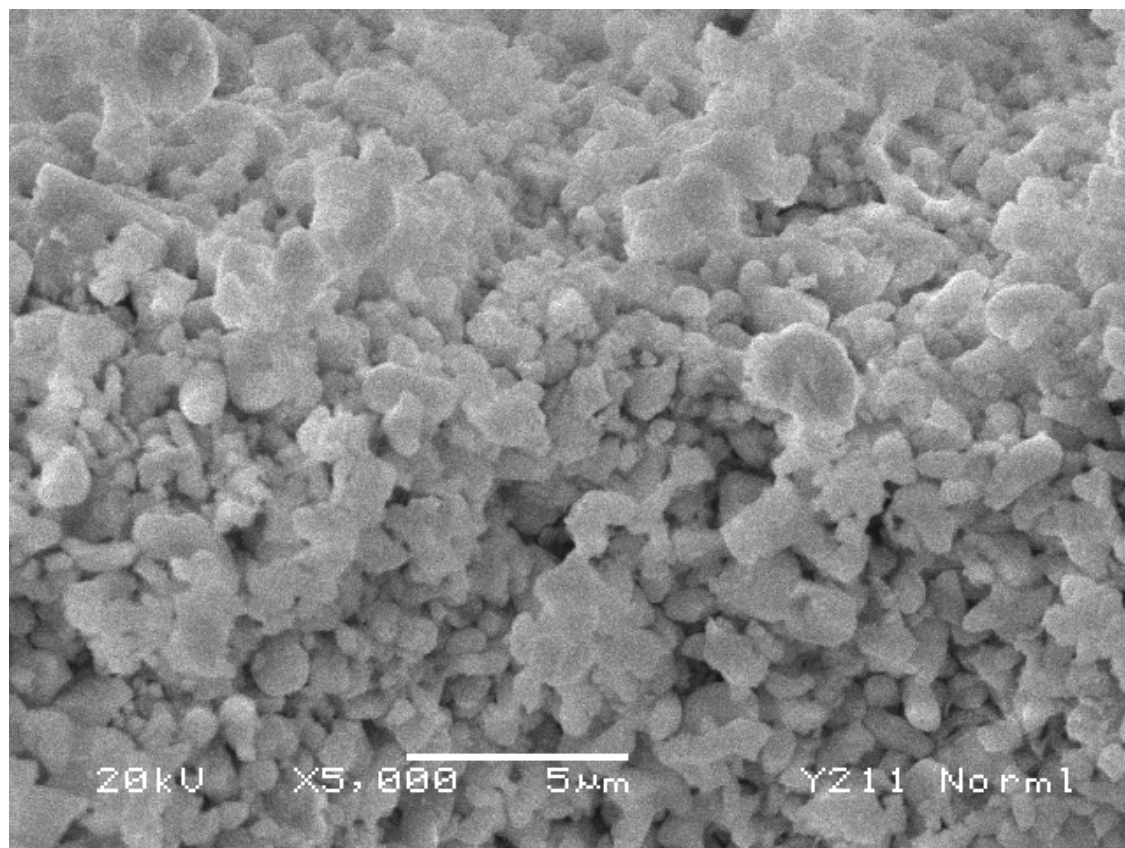
Figura 3.1.2.1c. Porcentaje de los elementos presentes en la muestra sin tratamiento térmico.

Tabla 3.1.2.1. Valores porcentuales del compuesto Y_2BaCuO_5 .

Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)	No. of Cations
O -K	0.0304	3.627	42.05	11.03	+/- 0.23	---
Al-K	0.0016	2.210	0.80	0.35	+/- 0.06	0.457
Y -L	0.2410	1.492	24.66	35.96	+/- 0.32	14.076
Ba-L	0.2981	1.172	15.51	34.95	+/- 0.48	8.854
Cu-K	0.1790	0.989	16.98	17.70	+/- 0.49	9.694
Total			100.00	100.00		33.082

The number of cation results are based upon 24 Oxygen atoms

Las figuras 3.1.2.2 y 3.1.2.3, muestran vistas de 5000x y 20000x de la muestra Y_2BaCuO_5 sobre la superficie del grano mayor mostrado en la figura 3.1.2.1a, las líneas horizontales en las graficas representan escalas de 5 μm y 1 μm respectivamente.

**Figura 3.1.2.2. Vista a 5000x del compuesto Y_2BaCuO_5 .**

Se puede inferir que una uniformidad morfológica y de tamaño de grano se puede conseguir con una serie molidos y tamizados sucesivos.

Una uniformidad en el tamaño de grano del compuesto Y2111 podría mejorar significativamente la densidad de corriente J_c en el Y123 [5].

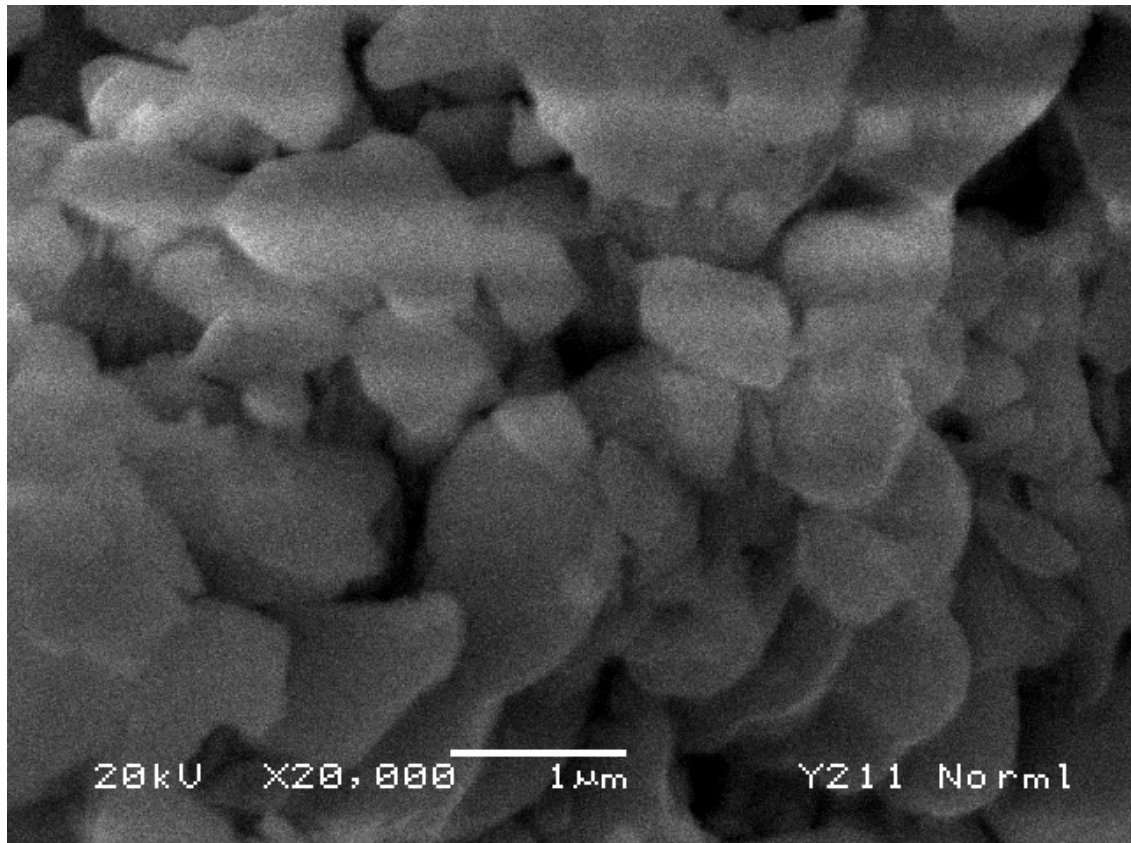


Figura 3.1.2.3. Vista a 20000x del compuesto Y_2BaCuO_5 .

3.2. La muestra Y211 con tratamiento térmico a 1100°C.

3.2.1. El Difractograma de rayos X de Y211 a 1100 °C.

Después del recocido a 1100 °C no observamos cambios significativos en la estructura, según podemos apreciar en la figura 3.2.1.1.

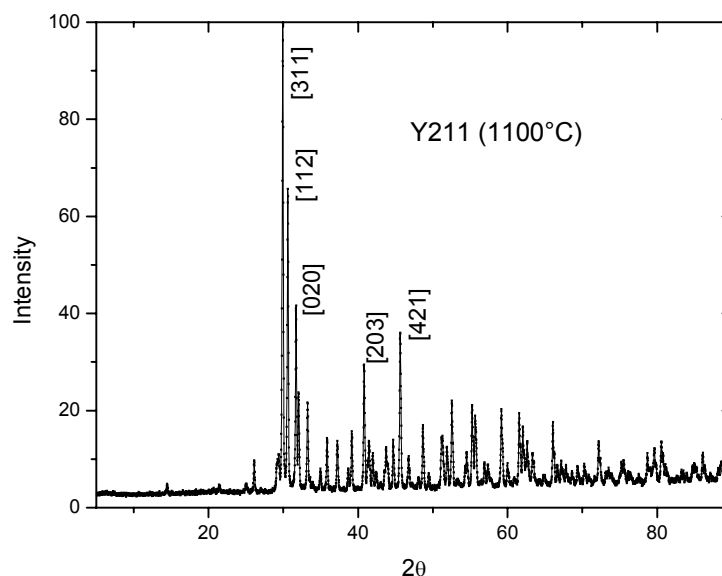


Figura 3.2.1.1. Patrón de difracción de rayos X indexado de la muestra con tratamiento térmico a 1100 °C.

3.2.2. El análisis por microscopía electrónica de barrido de Y211 con tratamiento térmico a 1100°C.

No se hizo tal análisis debido a la similitud con la muestra de Y211 sin tratamiento térmico.

3.3. La muestra Y211 con tratamiento térmico a 1300 °C.

3.3.1. El Difractograma de rayos X de Y211 a 1300 °C.

Se hizo el difractograma respectivo como se puede apreciar en la figura 3.3.1.1, la comparación con los patrones de las otras muestras a podemos apreciar en la figura 3.3.1.2

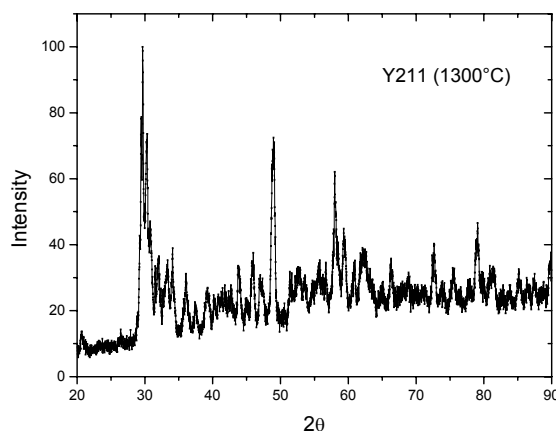


Figura 3.3.1.1. Patrón de difracción de rayos X de la muestra con tratamiento térmico a 1300 °C.

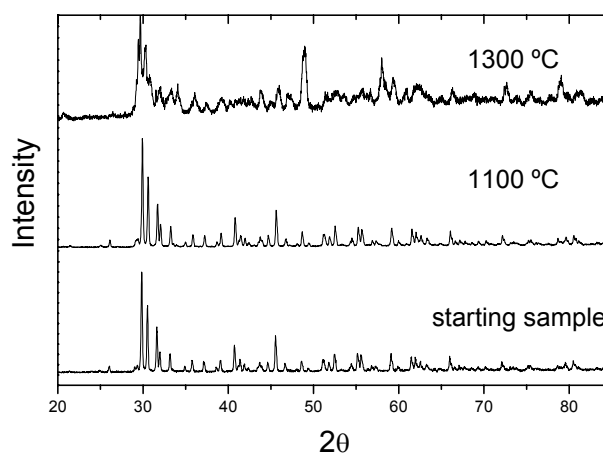


Figura 3.3.1.2. Patrón de difracción de rayos X de la muestra original y con tratamientos térmicos a 1100 °C y 1300 °C.

Analizando el patrón a 1300 °C se puede apreciar la aparición de una nueva fase, el Y_2O_3 que tiene simetría cúbica con grupo espacial $Ia3$ [23], y es identificada en el difractograma que indica la figura 3.3.1.3.

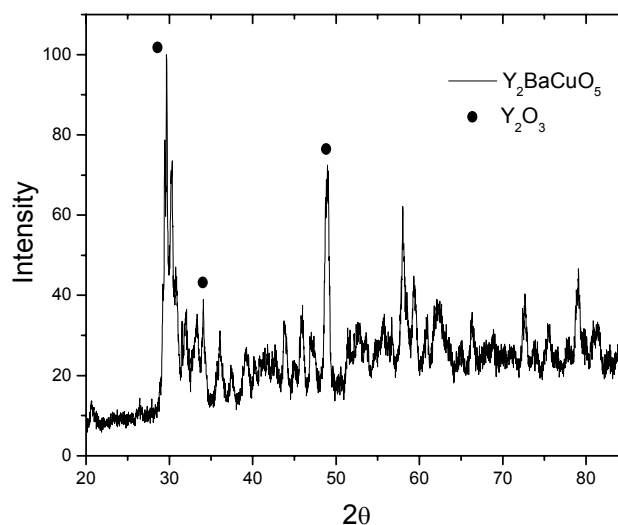


Figura 3.3.1.3. Identificación de fases del patrón de difracción de rayos X de la muestra con tratamiento térmico a 1300 °C.

3.3.2. El análisis por microscopía electrónica de barrido de Y211 con tratamiento térmico a 1300°C.

Las imágenes MEB a la muestra en pastilla Y211 con recocido a 1300°C durante 7 horas son mostradas seguidamente. Primero podemos observar la serie de una misma región (Figuras 3.3.2.1, 3.3.2.2 y 3.3.2.3) y luego imágenes en una zona 2 (Figuras 3.3.2.4, 3.3.2.5 y 3.3.2.6).

Zona 1

La figura 3.3.2.1a muestra una vista a 1000x del compuesto Y_2BaCuO_5 después del tratamiento térmico a 1300 °C durante 7 horas. La coloración presentada ahora en las muestras es plomo oscuro aunque el color verde persiste con poca intensidad. Se puede observar en la morfología aglomerados de granos grandes y pequeños.

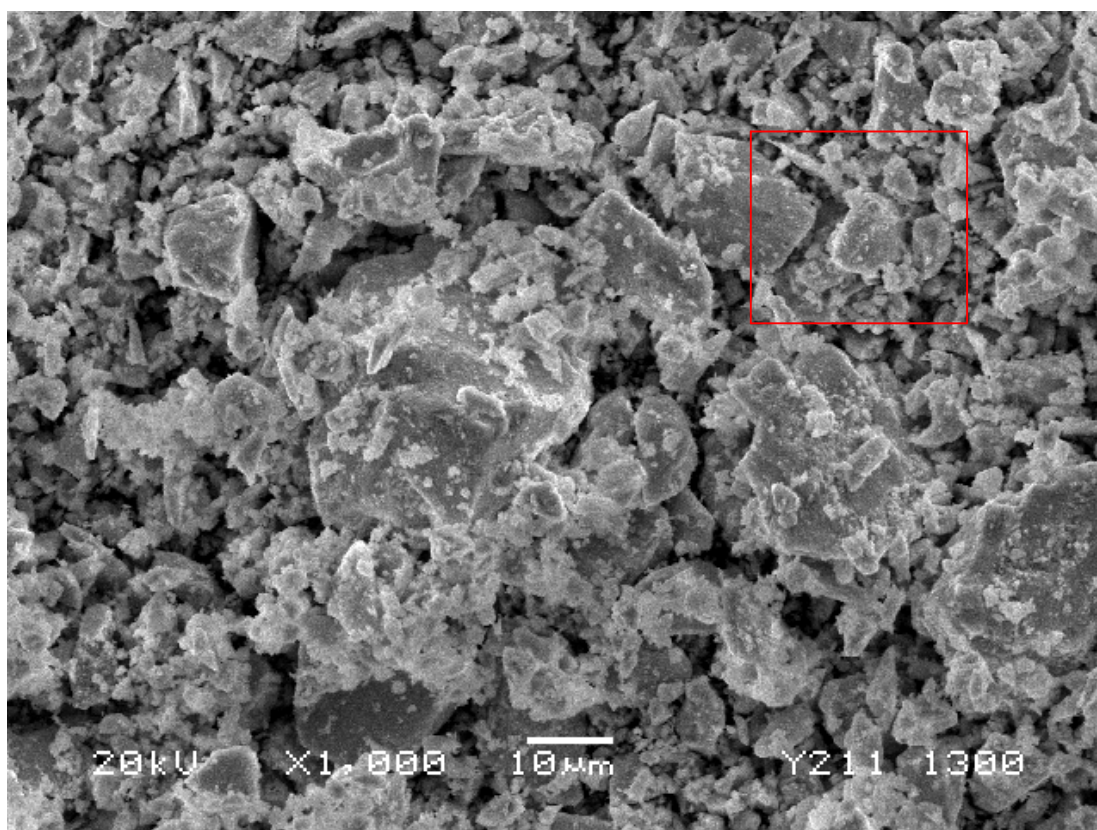


Figura 3.3.2.1a. Vista a 1000x del compuesto Y_2BaCuO_5 a 1300 °C.

El análisis EDX se muestra en la figura 3.3.2.1b. Se puede observar las variaciones en las intensidades de los picos de itrio y oxígeno con respecto al análisis EDX de la muestra inicial (Figura 3.1.2.1b).

Esta variación en las intensidades y al forma de aglomeración de los granos hace inferir la presencia de una nueva fase en la cual persiste el itrio y el oxígeno.

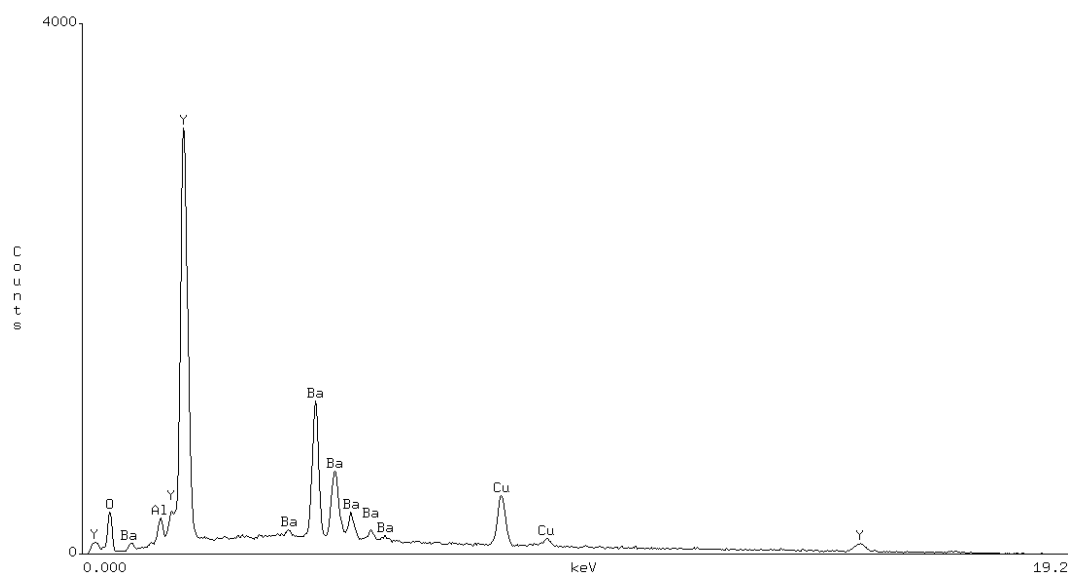


Figura 3.3.2.1b. Análisis químico del compuesto Y_2BaCuO_5 a 1300 °C.

La tabla 3.3.2.1 indica las relaciones porcentuales, analizadas por EDX de cada uno de los elementos encontrados en el compuesto luego de haberlo sometido a tratamiento térmico a 1300 °C durante 7 horas, con respecto a los pesos moleculares y sin considerar al aluminio por situaciones expuestas anteriormente.

La nueva relación de la presencia de los elementos en el compuesto se muestra en la figura 3.3.2.1c. Al comparar este con la figura 3.1.2.1c, se puede observar las variaciones en la presencia de itrio y oxígeno.

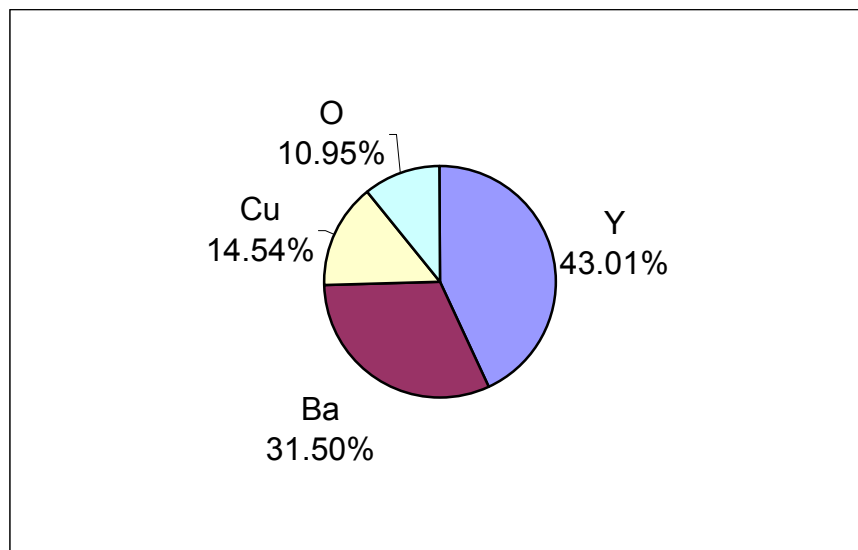


Figura 3.3.2.1c. Porcentaje de los elementos presentes en la muestra con tratamiento térmico a 1300 °C.

Tabla 3.3.2.1. Valores porcentuales del compuesto Y_2BaCuO_5 a 1300°C.

Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)	No. of Cations
O -K	0,0273	3,971	40,98	10,83	+/- 0,26	---
Al-K	0,0057	2,072	2,64	1,18	+/- 0,06	1,546
Y -L	0,2958	1,437	28,95	42,50	+/- 0,35	16,956
Ba-L	0,2623	1,187	13,72	31,12	+/- 0,50	8,037
Cu-K	0,1453	0,989	13,70	14,37	+/- 0,51	8,023
Total			100,00	100,00		34,562

The number of cation results are based upon 24 Oxygen atoms

La figura 3.3.2.2 muestra la ampliación a 5000x sobre la zona indicada en la figura 3.3.2.1a, mientras que la figura 3.3.2.3 muestra una ampliación a 20000x.

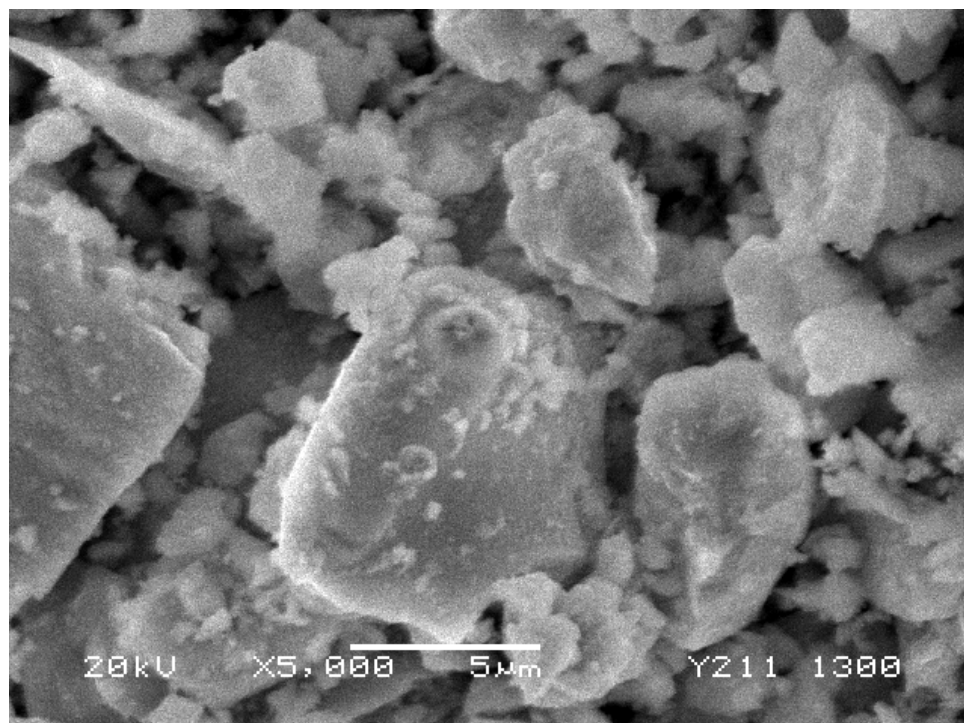


Figura 3.3.2.2. Vista a 5000x del compuesto Y_2BaCuO_5 a 1300 °C.

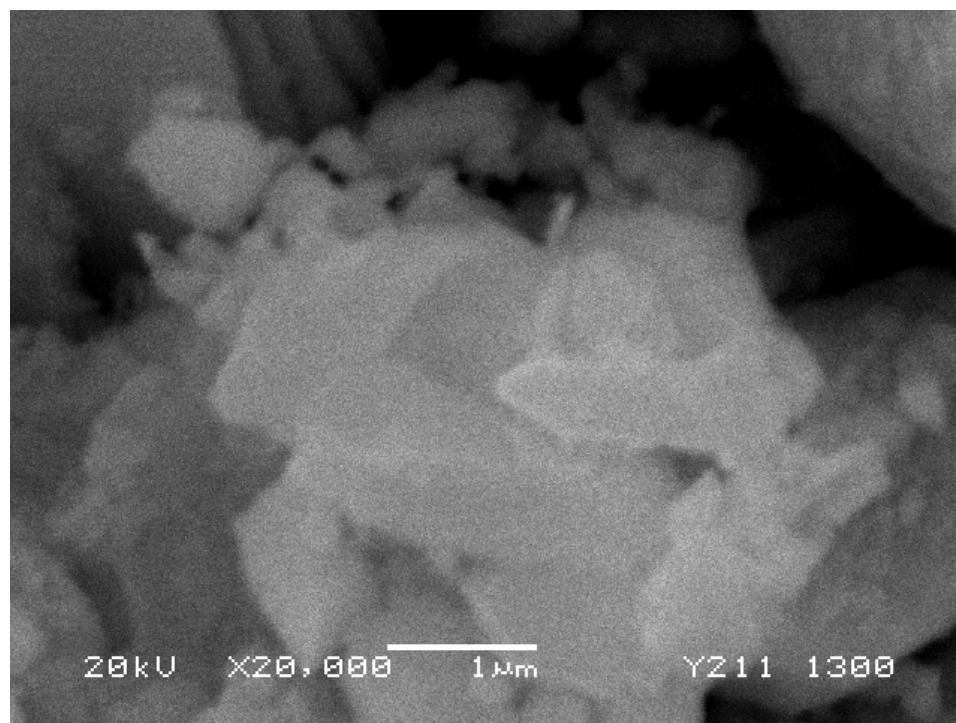


Figura 3.3.2.3. Vista a 20000x del compuesto Y_2BaCuO_5 a 1300 °C.

Zona 2

Una nueva vista a 1000x de la muestra sometida a 1300 °C sobre una zona distinta se da en la figura 3.3.2.4, vistas a 5000x y a 10000x, se muestran en las figuras 3.3.2.5 y 3.3.2.6 respectivamente.

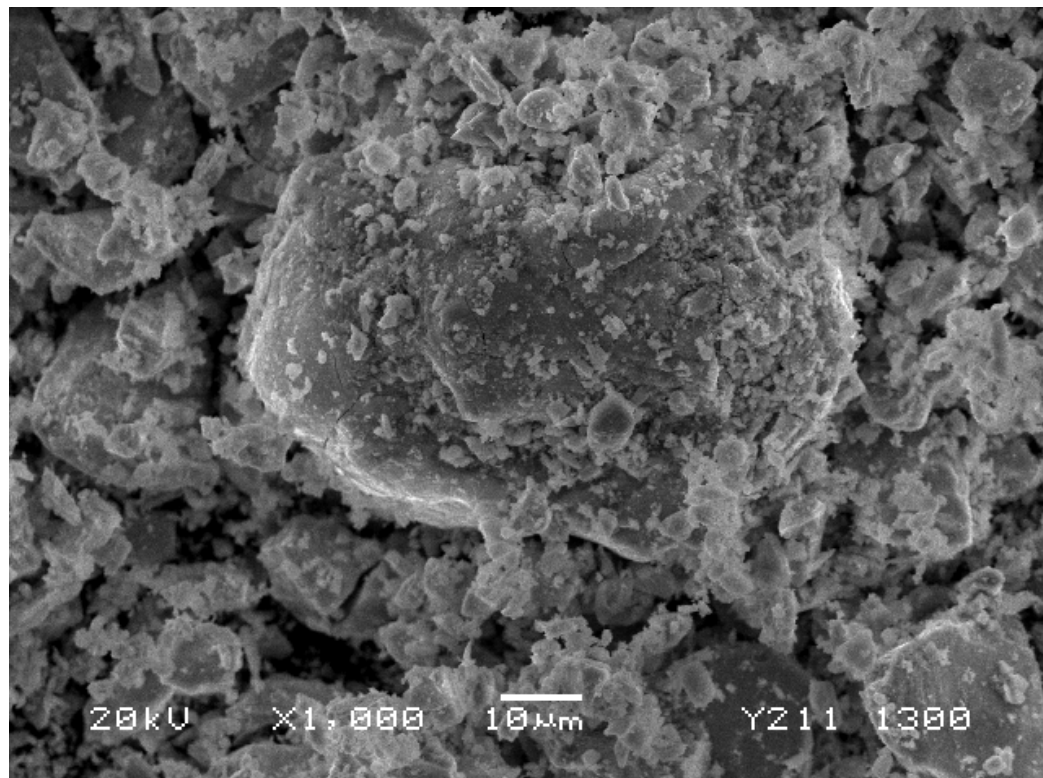


Figura 3.3.2.4. Vista a 1000x del compuesto Y₂BaCuO₅ a 1300 °C.

La importancia del compuesto Y211 radia en que la inserción de estos granos en el compuesto Y123 mejora la densidad de corriente J, lo cual no cambia en nada su temperatura crítica, pero mejora el campo crítico para el superconductor Y123.

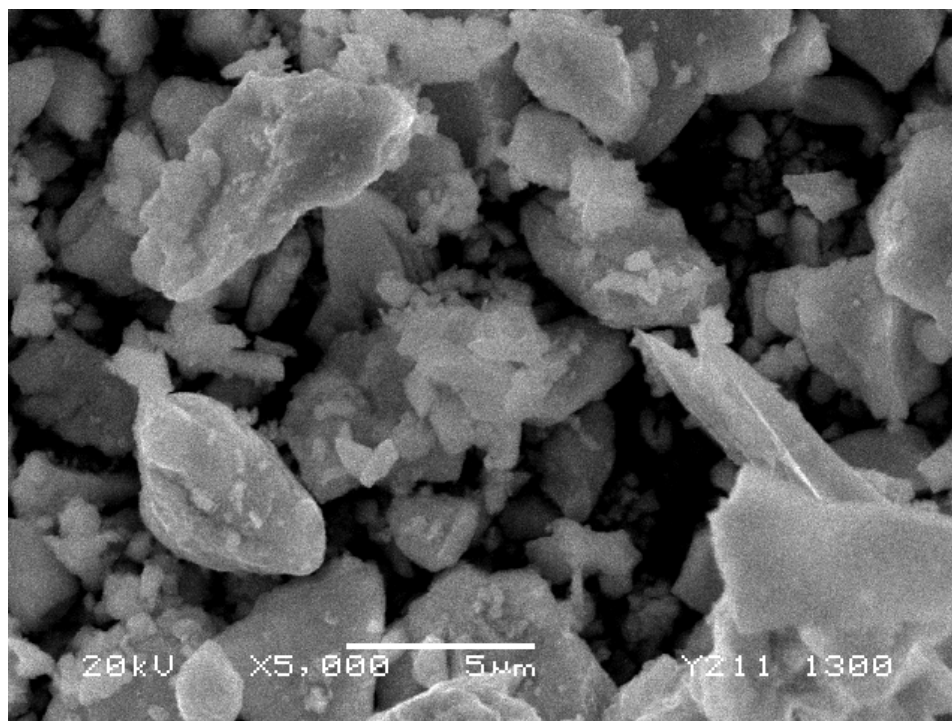


Figura 3.3.2.5. Vista a 5000x del compuesto Y₂BaCuO₅ a 1300 °C.

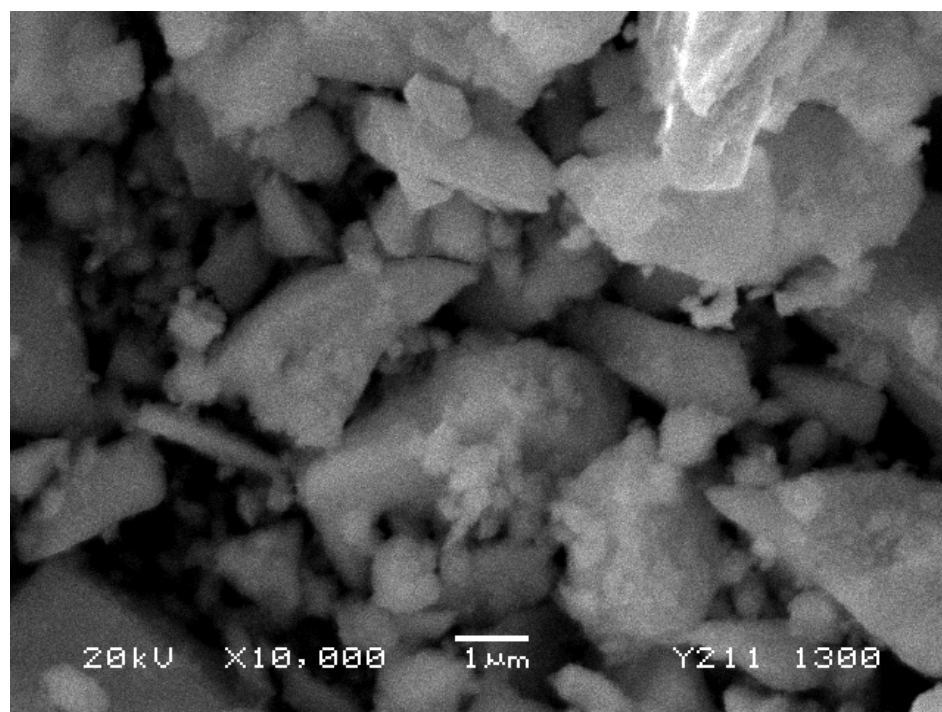


Figura 3.3.2.6. Vista a 10000x del compuesto Y₂BaCuO₅ a 1300 °C.

3.4. El refinamiento Rietveld.

El Difractograma de rayos X que se muestra en la figura 3.1.1.1, que al ser analizado por el método Rietveld se muestra en la figura 3.4.1. ($R_{wp} = 10,17\%$ $S = 1,23$). Las diferentes fases son representadas mediante líneas verticales debajo del espectro, mientras que la diferencia entre los valores experimentales y calculados se encuentran a continuación de dichas líneas.

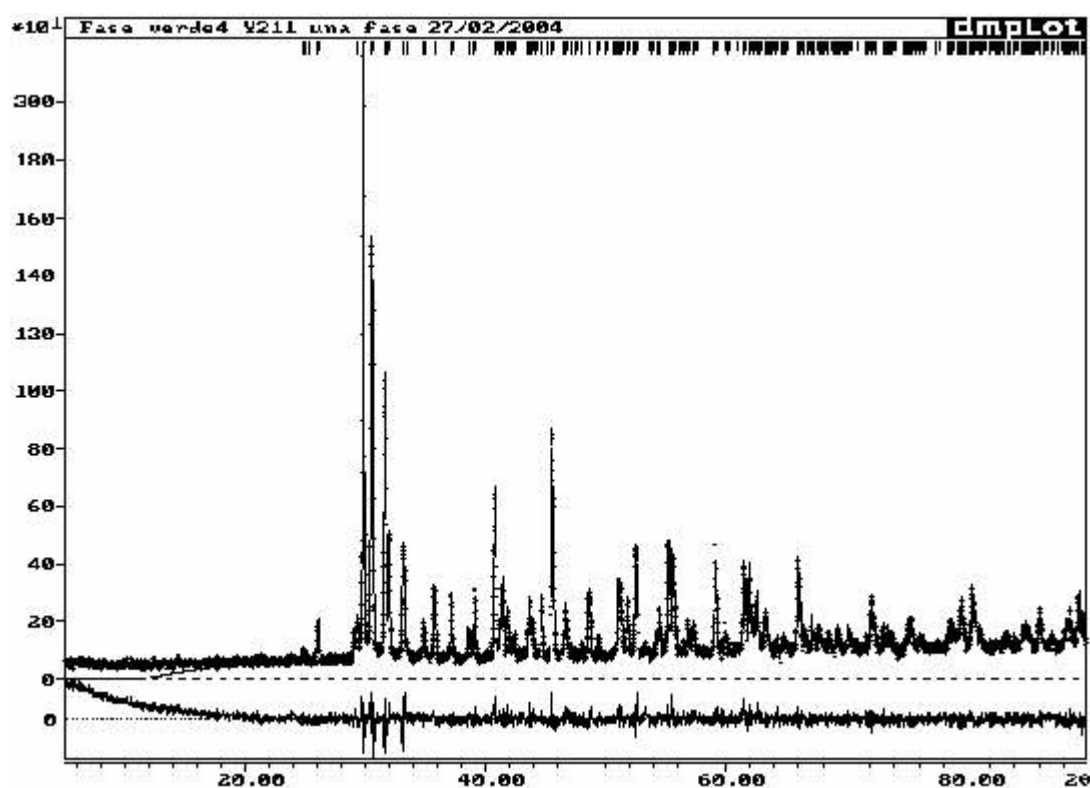


Figura 3.4.1. Análisis Rietveld del espectro de rayos X del compuesto Y_2BaCuO_5 . Las líneas verticales indican las fases analizadas.

La estructura del Y211 es ortorrómbica perteneciente, al grupo cristalino Pnma con los parámetros de red: $a = 12.1442\text{\AA}$, $b = 5.6447\text{\AA}$ y $c = 7.1118\text{\AA}$, con un volumen atómico de $487,5165\text{\AA}^3$.

Las posiciones atómicas sugeridas por el refinamiento se dan en la tabla 3.4.1, donde se puede observar la completa ocupancia de cada átomo.

Tabla 3.4.1. Posiciones atómicas del compuesto Y_2BaCuO_5 .

Átomo	Wyckoff	Oxd	x	y	z	Ocup
Y1	4	+3	0.07	0.25	0.39	1.00
Y2	4	+3	0.28	0.25	0.11	1.00
Ba	4	+2	0.90	0.25	0.93	1.00
Cu	4	+2	0.65	0.25	0.71	1.00
O1	4	-1	0.09	0.25	0.08	1.00
O2	8	-1	0.43	0.98	0.16	1.00
O3	8	-1	0.22	0.49	0.35	1.00

3.5. El modelamiento de la estructura del compuesto Y_2BaCuO_5 .

Al modelar la estructura con ayuda del programa CaRine v.3.1, y utilizando las posiciones atómicas dadas en la tabla 3.4.1 se observó lo siguiente.

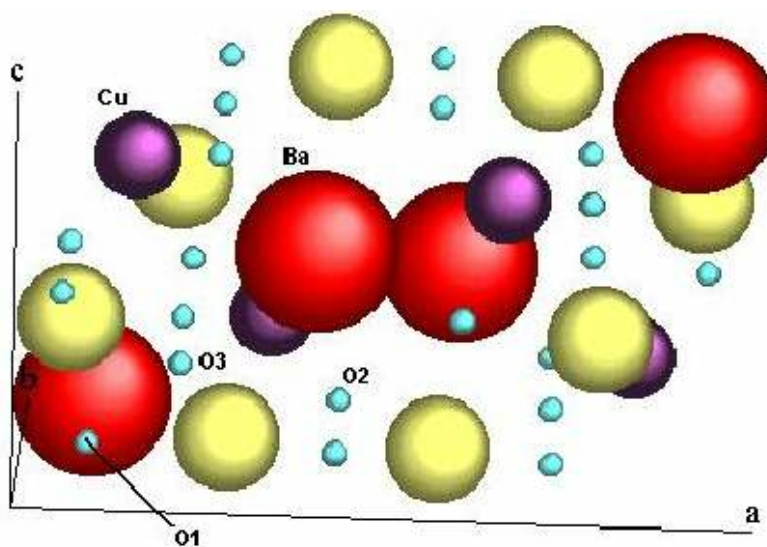


Figura 3.5.1. Estructura del compuesto Y_2BaCuO_5 .

Si se retira los átomos Ba para visualizar mejor el comportamiento del Cu con los oxígenos en la estructura, se puede observar que el Cu tiene coordinación cinco con los oxígenos formando un tetraedro como se observa en la figura 3.5.2. El promedio de tetraedros por celda es 4. Estos datos concuerdan con aquellos hallados por Michel – Raveau [4].

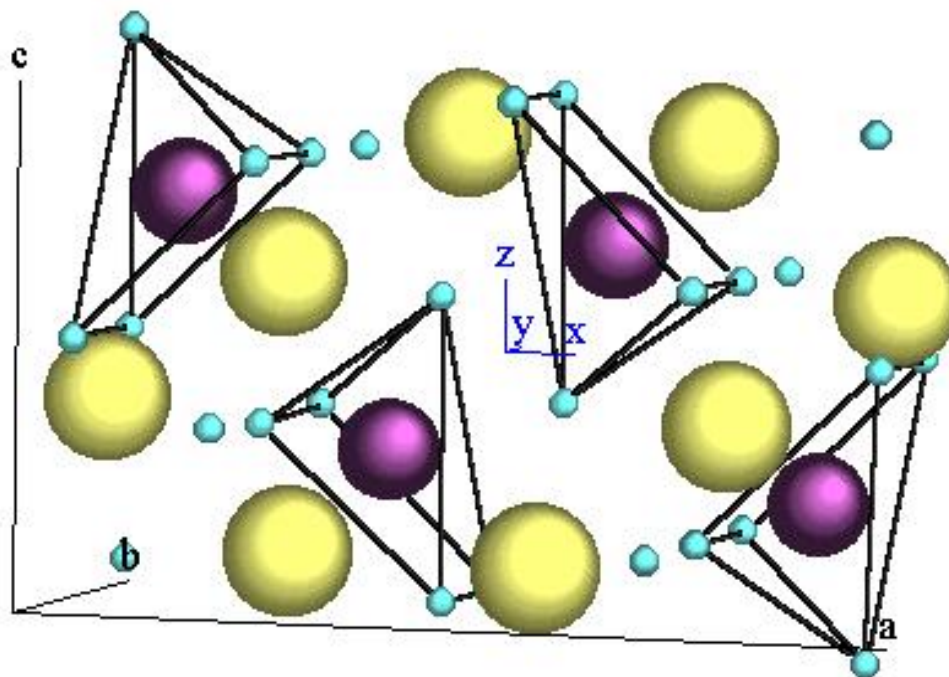


Figura 3.5.2. Poliedros formados entre el átomo Cu y los oxígenos en la estructura Y211.

La figura 3.4.3 muestra uno de los tetraedros formados por el cobre y los oxígenos, se puede observar que el átomo Cu se ubica cerca al plano formado por O2 y O3.

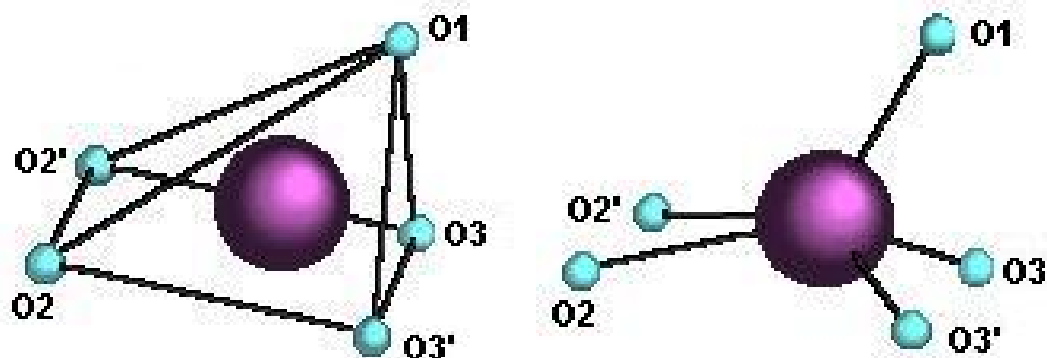


Figura 3.5.3. Poliedros formados entre el Cu y los O.

La tabla 3.5.1 indica las distancias entre cada átomo, esta revela que las aristas del tetraedro son todos distintos.

Tabla 3.5.1. Distancias entre el Cu y los O en el poliedro.

d(Å)	Cu	O1	O2	O2'	O3	O3'
Cu	0	2.31	2.64	2.62	2.09	2.04
O1	2.31	0	4.30	4.29	3.11	2.99
O2	2.64	4.30	0	2.78	4.50	3.49
O2'	2.62	4.29	2.78	0	3.47	4.47
O3	2.09	3.11	4.50	3.47	0	2.88
O3'	2.04	2.99	3.49	4.47	2.88	0

CONCLUSIONES.

1. Se estudió la fase verde Y211 por difracción de rayos x, a temperatura ambiente, 1100 °C y 1300 °C llegando a los resultados esperados.
2. Se hizo un modelaje de la estructura cristalina usando CaRine V 3.1 con parámetros de red $a = 12,1442 \text{ \AA}$, $b = 5,6447 \text{ \AA}$, $c = 7,1118 \text{ \AA}$, resultado que es comparable con la literatura [4].
3. Con un tratamiento térmico de 1100 °C, la difracción de rayos X hace notar que la fase verde Y211 sigue siendo la misma: La estructura cristalina corresponde al grupo espacial pnma.
4. Con un tratamiento térmico de 1300 °C en la muestra inicial se observa un cambio en el patrón de rayos X, y además se pudo identificar la presencia de dos compuestos, el inicial Y211 y el compuesto Y_2O_3 .
5. El estudio de la densidad de corriente J en el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ con la inserción de granos de granos uniformes de Y211 luego de haberlos sometido tratamiento térmico a 1300 °C, sería interesante tema de investigación, el cual se trataría hacer luego del presente trabajo.

Apéndice.

Input Control File para el análisis de refinamiento Rietveld del compuesto Y211.

```

Fase verde4 Y211 una fase 27/02/2004
  0   5   1   0   1   0   0   0   0   1   1   0
00111 10010 10000 000
  1.54050 1.54430 .50000 50.0000 9.0000 .8009 1.0000
  92 .10 .95 .95 .95 .95
    5.00 21.00
      9
    -.9057 .8520 .0094 .0000 .0000 1.0000 .0000
    .0000 .0000 .0000 .0000 .0000 .0000 .0000
    84.24 36.96 14.81 -46.69 -108.37 166.34
    .0000 .0000 .0000 .0000 .0000 .0000
phase Green
  7   0 1.0000 .00 .001.00 .00
ISWT
P N M A
Y1      4 Y+3      .07368 .25000 .39679 1.00000 1.00000
      .00 .00 .00 .00 .00
      .000000 .000000 .000000 .000000 .000000 .000000
      .00 .00 .00 .00 .00
Y2      4 Y+3      .28865 .25000 .11552 1.00000 1.00000
      .00 .00 .00 .00 .00
      .000000 .000000 .000000 .000000 .000000 .000000
      .00 .00 .00 .00 .00
Ba1     4 BA+2     .90509 .25000 .93106 1.00000 1.00000
      .00 .00 .00 .00 .00
      .000000 .000000 .000000 .000000 .000000 .000000
      .00 .00 .00 .00 .00
Cu1     4 CU+2     .65971 .25000 .71308 1.00000 1.00000
      .00 .00 .00 .00 .00
      .000000 .000000 .000000 .000000 .000000 .000000
      .00 .00 .00 .00 .00
O1      4 O-1     .09716 .25000 .08271 1.00000 1.00000
      .00 .00 .00 .00 .00
      .000000 .000000 .000000 .000000 .000000 .000000
      .00 .00 .00 .00 .00
O2      8 O-1     .43126 .98953 .16736 1.00000 1.00000
      .00 .00 .00 .00 .00
      .000000 .000000 .000000 .000000 .000000 .000000
      .00 .00 .00 .00 .00
O3      8 O-1     .22976 .49733 .35477 1.00000 1.00000
      .00 .00 .00 .00 .00
      .000000 .000000 .000000 .000000 .000000 .000000
      .00 .00 .00 .00 .00
.297E-04 -2.3575
  11.00 .00
.06889 -.06030 .03330 .00000 .00000 .00000 .00000
  71.00 81.00 91.00 .00 .00 .00 .00
12.1463 5.6454 7.1128 90.0000 90.0000 90.0000
  21.00 31.00 41.00 .00 .00 .00
.000000 .000000 .000000
  .00 .00 .00
  .4281 .0006 .0000
  51.00 61.00 .00
  .0000 .0000 .0000
  .00 .00 .00
  .0000
  .00
LINE 2.1
LINE 3
35.0000 .0000
CYCLS EPS RELAX P_CALC
EXCLUDED REGION
PARAMS REFINED
ZER DISP TRANS p q r t
CODEWORDS
BACKGROUND
CODEWORDS
PHASE NUMBER 1
#ATMS #FU AFQPA PREFDIR
SPACE GROUP
LBL M NTYP x y z B So
CODEWORDS
BETAS
CODEWORDS
LBL M NTYP x y z B So
CODEWORDS
BETAS
CODEWORDS
LBL M NTYP x y z B So
CODEWORDS
BETAS
CODEWORDS
LBL M NTYP x y z B So
CODEWORDS
BETAS
CODEWORDS
LBL M NTYP x y z B So
CODEWORDS
BETAS
CODEWORDS
LBL M NTYP x y z B So
CODEWORDS
BETAS
CODEWORDS
LBL M NTYP x y z B So
CODEWORDS
BETAS
CODEWORDS
SCALE Bo (OVERALL)
U V W CT Z X Y
CELL PARAMETERS
PREF1 PREF2 R/RCF_ASYM
NA NB NC (MIX_PARAMS)
NA NB NC (HIGH SIDE)
PEARSON ASYM.FACTOR

```

Bibliografía

- [1] J. Luque B, A. Bustamante D, L. De Los Santos V, J. Flores S, R. Lozano C, J. Palomino G, and G. R. C. Cernicchiaro (preprint). 2003.
- [2] J Kenichi Kojima, Kohji Ohbayashi, Masayuki Udagawa and Tadamiki Hihara. Japanese Journal of Applied Physics. Vol. 26, N°5, pp. L766-L767. 1987.
- [3] Masato Kakihana. Journal of Sol-Gel Technology 6, 7-55 (1996).
- [4] C. Michel et B. Raveau,. Journal of Solid State Chemistry 43.72-80 (1982).
- [5] Murakami M, Morita M, Doi M and Migayato K. 1989 Japan. J. Appl. Phys 28 1189.
- [6] Leenders A, Ullrich M and Freyhard H C 1999 IEEE Trans. Appl. Supercond 9 2074.
- [7] Chopra M, Chan S W, Meng R and Chu C W 1996 J Mater Res 11 1616.
- [8] Trancret F, Monot I and Ostertock F 2001 Mater Sci Eng A 298 268.
- [9] Kambara M, Yoshizumi M, Umeda T, Miyake K, Murata K, Izumi T and Shiohara Y. 2001 J Mater Res 16 2229.
- [10] Manoj Chopra and Siu-Wai Chan. J. Matter. Res. Vol11, N°.7, p.1616 (1997).
- [11] Es Reddy, M Herwey and G.J Schmitz. Supercond. Sci. Technol. 16. 608-612 (2003).
- [12] Kamerlingh Onnes, común Phy Lab.. Univ. Leiden, 120b, 122b, 124c. (1911).
- [13] Chu et al. (1987): Phys. Rev. Letters, 58, 405.
- [14] Cava et al (1987): Phys. Rev. Letters, 58, 1676.
- [15] Caponi, Chaillout et al. (1987): Europhysics Letters, 3, 130.
- [16] M. Murakami. "Melt Processed High-Temperature Superconductors". Chapter 2 page 15. Ed World Scientific Publishing Co. Pte. Ltda.1992.

- [17] K. n. R. Taylor "High Temperature superconductor Crystal Growth and Characterization. Vol. 6 page 1 *in* studies of High Temperature Superconductors: Advances in Research and Applications. Ed. Nova Sciences Publishers. 1990.
- [18] Donglu Shi. High Temperature Conductivity Materials Science and Engineering: New Concepts and Technology. Chapter 3 page 119. Ed. Elsevier Science Ltda. 1995.
- [19] M. Murakami, et al. Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L309 – L401.
- [20] John Whitler and Robert Roth. Phase Diagrams for High T_c Superconductors. Page 67. Ed. The American Ceramic Society and NIST. 1991.
- [21] M. Murakami. "Melt Processed High-Temperature Superconductors". Chapter 3. Ed World Scientific Publishing Co. Pte. Ltda.1992.
- [22] R. A. Young, A. Sakthivel, T.S. Moss and C. O. Paiva-Santos. J. Appl. Cryst. 28 (1995) 366-367.
- [23] K. Nakahigashi, et al. Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L747 – L749.